

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Інженерно-фізичний факультет

Кафедра ливарного виробництва чорних і кольорових металів

«На правах рукопису»
УДК 621.742

До захисту допущено
Завідувач кафедри
М.М. Ямшинський
(ініціали, прізвище)

(підпис)

“ ____ ” _____ 2018 р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності _____ 136 – Металургія _____
(код та назва спеціальності)

на тему: Стрижневі суміші з неорганічними зв'язувальними компонентами і
способи прискорення їх твердіння

Виконала: студентка 6-го курсу, групи ФЛ-61м

Скирденко Марія Вячеславівна _____
(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник

к.т.н. доцент Лютий Р.В. _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з організаційно-
економічної частини

к.е.н. ст. викл. Нараєвський С.В. _____
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Консультант
з нормоконтролю

к.т.н. доцент Федоров Г.Є. _____
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент

ст. викл. Прилуцький М.І. _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студентка _____
(підпис)

Київ – 2018 р.

**Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”**

Факультет Інженерно-фізичний
Кафедра Ливарного виробництва чорних і кольорових металів
Рівень вищої освіти Другий (магістерський)
Спеціальність 136 – Металургія
Спеціалізація Ливарне виробництво і комп'ютеризація процесів лиття

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри
М.М. Ямшинський
(ініціали, прізвище)

(підпис)

“ ____ ” _____ 2018 р.

**З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ**

Скирденко Марії Вячеславівні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації: Стрижневі суміші з неорганічними зв'язувальними компонентами і способи прискорення їх твердіння

Науковий керівник Лютий Ростислав Володимирович к. т. н. доцент,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «22» березня 2018 року № 994-с

2. Строк подання студентом дисертації 15 травня 2018 року

3. Об'єкт дослідження: Стрижневі суміші із неорганічними зв'язувальними компонентами на основі ортофосфорної кислоти і алюмінату натрію та процеси їх зміцнення

4. Предмет дослідження: Динаміка зміцнення стрижневих сумішей із додаванням 30 різних затверджувачів, фізико-механічні властивості зразків; вплив складу і режиму зміцнення суміші з алюмінатом натрію на її властивості

5. Перелік питань, які потрібно розробити: 5.1 Проаналізувати існуючу систему класифікації зв'язувальних компонентів за хімічною природою, способами зміцнення і питомою міцністю та розробити рекомендації щодо її уточнення і вдосконалення з урахуванням сучасних науково-технічних досягнень. 5.2 Дослідити процеси зміцнення раніше створених на кафедрі ливарного виробництва стрижневих сумішей з ортофосфорною кислотою і комбінованими

наповнювачами та визначити можливості регулювання їх твердіння. 5.3 Встановити вплив органічних і неорганічних рідких затверджувачів на динаміку твердіння сумішей із зв'язувальними компонентами на основі H_3PO_4 при нормальній температурі та розробити рекомендації щодо оптимальних процесів зміцнення ливарних стрижнів. 5.4 Дослідити зв'язувальний потенціал алюмінату натрію і встановити можливість його застосування як зв'язувального компонента у стрижневих сумішах холодного або теплового зміцнення. 5.5 Визначити властивості стрижневої суміші з алюмінатом натрію та їх залежність від вмісту компонентів та умов зміцнення з використанням методу планування експерименту. 5.6 Оцінити параметри економічної ефективності наукового дослідження та розробити на його основі стартап-проект.

6. Перелік ілюстративного матеріалу: Загальна характеристика і завдання роботи (5 слайдів); методика експериментів (3 слайди); властивості холоднотвердних сумішей (1 слайд); наукові основи класифікації сумішей (2 слайди); властивості сумішей з алюмінатом натрію (4 слайди); наукова новизна, висновки і рекомендації (3 слайди).

7. Перелік публікацій 7.1 Тези: Вогнетривка суміш із фосфатом натрію для виготовлення ливарних стрижнів /Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Пивошук А.Р. Скирденко М.В. / Матеріали для роботи в екстремальних умовах-6. – Київ, 2016. – С. 71...73; 7.2 Тези: Нові стрижневі суміші для ливарного виробництва / Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Пивошук А.Р., Скирденко М.В. / Прикладні науково-технічні дослідження. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 120; 7.3 Тези: База формувальних матеріалів України / Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Пивошук А.Р., Скирденко М.В. / Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – Київ, 2017 – С. 675...680; 7.4 Тези: Новые стержневые смеси с неорганическими связующими и комбинированным наполнителем / Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Пивошук А.Р., Скирденко М.В. / Литье-2017. – Запоріжжя, 2017 – С. 169...171; 7.5 Тези: Зв'язувальний компонент із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію для стрижневих сумішей / Кеуш Д.В., Лютий Р.В., Скирденко М.В. / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2017. – С. 165...166; 7.6 Тези: Теоретичні основи отримання фосфатних зв'язувальних компонентів / Лютий Р.В., Люта Д.В., Скирденко М.В. / Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві. – Краматорськ, 2017. – С. 82...84; 7.7 Стаття: Технологічні властивості стрижневих сумішей, які зміцнюються при взаємодії ортофосфорної кислоти з компонентами наповнювача / Кеуш Д.В., Лютий Р.В., Скирденко М.В. / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2017. – № 2. – С. 115...116; 7.8 Тези: Технологія синтезу і фазовий склад фосфатних зв'язувальних компонентів для ливарних стрижнів / Лютий Р.В., Люта Д.В., Скирденко М.В., Кущерева А.С. / Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів. – Київ, 2018. – С. 160...161; 7.9 Тези: Дослідження дії рідких затверджувачів на суміші з фосфатними зв'язувальними компонентами / Лютий Р.В., Скирденко М.В. / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2018. – С. 112...115; 7.10 Тези: Дослідження процесів зміцнення сумішей з алюмінатом натрію / Шейко О.І., Лютий Р.В., Скирденко М.В., Кущерева А.С. / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2018. – С. 115...116.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Нормоконтроль	Федоров Г.Є., доцент		
Організаційно-економічна частина	Нараєвський С.В., старший викладач		

9. Дата видачі завдання: 12 березня 2018 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Інд.	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Переддипломна науково-дослідна практика	05.02...11.03.18 р.	
2	Аналіз літератури за темою	до 05.02.18 р.	
3	Постановка мети і задач дослідження	до 05.02.18 р.	
4	Визначення методик проведення досліджень	05.02...12.02.18 р.	
5	Приготування сумішей і затверджувачів	12.02...14.02.18 р.	
6	Дослідження кінетики твердіння сумішей із різними затверджувачами	14.02...11.03.18 р.	
7	Визначення властивостей зразків за результатами холодного зміцнення	12.03...19.03.18 р.	
8	Дослідження способів приготування і зміцнення сумішей з алюмінатом натрію	19.03...26.03.18 р.	
9	Планування та реалізація експерименту	26.03...15.04.18 р.	
10	Оброблення результатів	16.04...23.04.18 р.	
11	Аналіз і обговорення результатів	23.04...30.04.18 р.	
12	Оформлення магістерської дисертації	01.05...15.05.18 р.	
13	Оформлення презентації	14.05...20.05.18 р.	
14	Рецензування дисертації	21.05.18 р.	
15	Захист дисертації	22.05.18 р.	

Студентка
(підпис)

(прізвище та ініціали) Скирденко М. В.

Науковий керівник
(підпис)

(прізвище та ініціали) Лютий Р. В.

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 128 с., 27 рис., 25 табл., 49 посилань.

Об'єкт дослідження: Стрижневі суміші із неорганічними зв'язувальними компонентами на основі ортофосфорної кислоти і алюмінату натрію та процеси їх зміцнення.

Предмет дослідження: Динаміка зміцнення стрижневих сумішей із додаванням 30 різних затверджувачів, фізико-механічні властивості зразків; вплив складу і режиму зміцнення суміші з алюмінатом натрію на її властивості.

Мета роботи: створення сучасних наукових основ класифікації зв'язувальних матеріалів у ливарному виробництві та розроблення стрижневої суміші з новим неорганічним зв'язувальним компонентом.

Методи дослідження: оригінальна методика контролю динаміки зміцнення сумішей; приготування розчинів зв'язувальних компонентів і затверджувачі; планування експериментів; визначення властивостей зразків, математичне оброблення даних.

Результати дослідження: встановлено принципово нові фізико-хімічні схеми зміцнення стрижневих сумішей, створено оновлену наукову класифікацію зв'язувальних компонентів, розроблено стрижневу суміш із новим неорганічним матеріалом та визначено її властивості.

Значущість роботи: робота вносить нові дані до наукових уявлень про процеси зміцнення стрижневих сумішей; для практичного застосування створено суміш простого складу, яка має міцність при стисканні не менше 3,0 МПа при обсипаємості не більше 0,2%.

Галузі застосування: виготовлення ливарних стрижнів, які зміцнюються при нагріванні.

Прогнозовані припущення: подальшим дослідженням підлягають структура і фазовий склад зв'язувальних компонентів, синтезованих із алюмінату натрію і ортофосфорної кислоти; розроблена суміш має пройти виробничі випробування у цехах чавунного, сталевих та кольорового литва.

АЛЮМІНАТ НАТРІЮ, ДИНАМІКА ЗМІЦНЕННЯ, ЗАТВЕРДЖУВАЧ, ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИЙ КОМПОНЕНТ, КЛАСИФІКАЦІЯ, СТРИЖНЕВА СУМІШ, ОРТОФОСФОРНА КИСЛОТА

ABSTRACT

Master's dissertation: 128 pages, 27 figures, 25 tables, 49 references.

Object of research: Core mixes with inorganic binder components on the basis of orthophosphoric acid and sodium aluminate and processes of their strengthening.

Subject of research: Dynamics of strengthening of core mixtures with the addition of 30 different hardeners, physical and mechanical properties of samples; the influence of the composition and mode of strengthening the mixture with sodium aluminate on its properties.

The purpose of the work: the creation of modern scientific basis for the classification of binding materials in the foundry industry and the development of a rod mix with a new inorganic binder component.

Methods of research: the original method of controlling the dynamics of strengthening of mixtures; preparation of solutions of binder components and hardeners; planning of experiments; determination of sample properties, mathematical processing of data.

Results of the study: fundamentally new physicochemical schemes of strengthening of rod mixes were established, an updated scientific classification of binding components was created, a core mixture with a new inorganic material was developed, and its properties were determined.

Significance of work: the work introduces new data to scientific representations about processes of strengthening of core mixtures; For practical application, a mixture of simple composition has been created, which has a compressive strength of not less than 3.0 MPa with a maximum of 0.2% creep.

Areas of application: manufacturing of foundry rods, which are strengthened when heated.

Predictable assumptions: Further research is required on the structure and phase composition of the binding components synthesized from sodium aluminate and orthophosphoric acid; The developed mixture has to undergo industrial tests in cast iron, steel and color casting shops.

SODIUM ALUMINUM, STRENGTH DYNAMICS, APPROVAL,
RELATED COMPONENT, CLASSIFICATION, SUSPENSION,
ORTHOPHOSPHORUS ACID

ЗМІСТ

ВСТУП.....	10
1 ОГЛЯД СТРИЖНЕВИХ СУМІШЕЙ І ПРОЦЕСІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛИВАРНИХ СТРИЖНІВ	13
1.1 Розвиток процесів виготовлення ливарних стрижнів	13
1.2 Сучасні технології виготовлення стрижнів.....	16
1.2.1 Зміцнення хтс рідкими і порошкоподібними затверджувачами	18
1.2.2 Зміцнення ХТС газоподібними затверджувачами.....	24
1.2.3 Зміцнення в гарячому оснащенні	28
1.3 Фосфатні зв'язувальні компоненти	31
1.3.1 Історія виникнення і розвитку	31
1.3.2 Процеси зміцнення фосфатних сумішей	34
1.4 Висновки і постановка задач дослідження	41
2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	43
2.1 Матеріали	43
2.2 Приготування сумішей	45
2.3 Методика визначення динаміки твердіння.....	46
2.4 Визначення властивостей сумішей	47
2.5 Планування експериментів та оброблення даних.....	48
3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЗМІЦНЕННЯ СТРИЖНЕВИХ СУМІШЕЙ	51
3.1 Характеристика стрижневих сумішей.....	51
3.2 Характеристика затверджувачів	54
3.3 Дослідження якісного впливу затверджувачів на стрижневі суміші	60
3.4 Визначення динаміки твердіння сумішей.....	75
3.5 Дослідження впливу кількості води і затверджувача на динаміку твердіння сумішей.....	80
3.6 Наукові основи класифікації зв'язувальних компонентів	85
3.7 Висновки до розділу 3	89
4 РОЗРОБЛЕННЯ СТРИЖНЕВОЇ СУМІШІ З НЕОРГАНІЧНИМ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИМ КОМПОНЕНТОМ НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТУ НАТРІЮ. 91	

4.1 Технологія підготовки алюмініату натрію.....	91
4.2 Дослідження способів приготування та зміцнення сумішей з алюмініату натрію	92
4.3 Виначення властивостей і оптимізація складу суміші з алюмініатом натрію і ортофосфорною кислотою	94
4.4 Висновки до розділу 4	100
5 ОРГАНІЗАЦІЙНО - ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА.....	101
5.1 Науково-технічна актуальність теми дослідження.....	101
5.2 Розрахунок витрат на проведення дослідження	102
5.2.1 Витрати на оплату праці.....	102
5.2.2 Єдиний соціальний внесок	104
5.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень	104
5.2.4 Витрати на спеціальне обладнання	105
5.2.5 Вартість послуг сторонніх організацій	105
5.2.6 Витрати на службові відрядження	105
5.2.7 Визначення інших прямих неврахованих витрат	106
5.2.8 Накладні витрати.....	106
5.2.9 Розроблення калькуляції кошторисної вартості теми.....	107
5.3 Визначення очікуваних результатів магістерської дисертації та розрахунок показників економічної ефективності.....	107
5.4 Висновки до розділу 5	110
6 РОЗРОБЛЕННЯ БІЗНЕС-ПРОЕКТУ	111
6.1 Короткий опис ідеї проекту	111
6.2 Технологічний аудит ідеї проекту.....	111
6.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	112
6.3.1 Сегмент споживачів	112
6.3.2 Канали збуту	113
6.3.3 Взаємодія з споживачами	113
6.3.4 Дохід (монетизація).....	113
6.3.5 Ключові види діяльності	113

6.3.6 Ключові ресурси.....	113
6.3.7 Ключові партнери.....	114
6.3.8 Витрати.....	114
6.4 Споживчі властивості товару.....	114
6.5 Дослідження конкурентного оточення	116
6.6 Маркетингова стратегія просування	116
6.7 Елементи фінансового плану	117
6.8 Висновки до розділу 6	120
ВИСНОВКИ.....	121
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	123
ДОДАТКИ.....	128

ВСТУП

Ливарне виробництво України стоїть на порозі нового етапу розвитку. Необхідність розширення обсягів литва продиктована потребами різних галузей техніки і господарства, які використовують литі деталі. Розвиток машинобудування, енергетики, транспортної та будівельної промисловості, електроніки, суднобудування та залізничної галузі, медицини, космонавтики, архітектури та мистецтва ґрунтується на досягненнях первинної ланки – ливарного виробництва.

У свою чергу, в процесах литва використовують застарілі технології і матеріали, які не дають змоги підвищення якості продукції і наближення її до вимог і потреб споживачів. Матеріали для виготовлення ливарних форм працюють в екстремальних умовах – вони мають витримувати високі температури та навантаження під час заливання рідкими сплавами, і тому кількість цих матеріалів дуже обмежена. Особливу роль у формі відіграють зв'язувальні компоненти, від яких залежить міцність, ерозійна, хімічна та термічна стійкість, а в кінцевому підсумку якість готових литих деталей. Тому розробленню і дослідженню зв'язувальних компонентів присвячено багато наукових робіт.

Актуальність роботи. Сучасні досягнення в галузі хімії органічних та неорганічних полімерів дають широкі можливості для вибору нових зв'язувальних компонентів і затверджувачів для них. Але для застосування у ливарних технологіях ці матеріали повинні відповідати ряду специфічних жорстких вимог.

Виготовлення сучасних форм і стрижнів в Україні і світі здійснюють з використанням органічних (піщано-смоляних) сумішей. Сьогодні існує декілька різновидів цих матеріалів. Перші із них з'явилися на початку 50-х років XX ст., а активне запровадження до процесів формоутворення почалось із початку 80-х років. З середини 90-х років вони майже витіснили усі інші матеріали, оскільки мають переваги у швидкості виготовлення форм і стрижнів та можливості автоматизації процесів. З іншого боку, вони не забезпечили значного підвищення якості литва. Також у багатьох країнах світу постало питання екології подібних

технологій. Дослідження шкідливих викидів, які відбуваються на етапі приготування сумішей із синтетичними смолами, виготовлення і зміцнення форм, і особливо під час заливання металом, призвело до заборони у декількох країнах використання цих зв'язувальних матеріалів або компонентів для їх синтезу (в першу чергу фурфурол).

Актуальним в усьому світі постає питання пошуку нових зв'язувальних матеріалів, які відповідають вимогам ливарного виробництва, можуть бути отримані у значних кількостях та є екологічно безпечними.

Мета роботи: створення сучасних наукових основ класифікації зв'язувальних матеріалів у ливарному виробництві та розроблення стрижневої суміші з новим неорганічним зв'язувальним компонентом (ЗК).

Задачі дослідження:

1. Проаналізувати існуючу систему класифікації зв'язувальних компонентів за хімічною природою, способами зміцнення і питомою міцністю та розробити рекомендації щодо її уточнення і вдосконалення з урахуванням сучасних науково-технічних досягнень.
2. Дослідити процеси зміцнення раніше створених на кафедрі ливарного виробництва стрижневих сумішей з ортофосфорною кислотою і комбінованими наповнювачами та визначити можливості регулювання процесів їх твердіння.
3. Встановити вплив органічних і неорганічних рідких затверджувачів на динаміку твердіння сумішей із ЗК на основі H_3PO_4 при нормальній температурі та розробити рекомендації щодо оптимальних процесів зміцнення ливарних стрижнів.
4. Дослідити зв'язувальний потенціал алюмінату натрію і встановити можливість його застосування як ЗК у стрижневих сумішах холодного або теплового зміцнення.
5. Визначити властивості стрижневої суміші з алюмінатом натрію, їх залежність від вмісту компонентів та умов зміцнення з використанням методу планування експерименту.

6. Оцінити параметри економічної ефективності наукового дослідження та розробити на його основі стартап-проект.

Об'єкт дослідження: Стрижневі суміші із неорганічними зв'язувальними компонентами на основі ортофосфорної кислоти і алюмінату натрію та процеси їх зміцнення.

Предмет дослідження: Динаміка зміцнення стрижневих сумішей із додаванням 30 різних затверджувачів, фізико-механічні властивості зразків; вплив складу і режиму зміцнення суміші з алюмінатом натрію на її властивості.

Наукова новизна:

1. Створено універсальну систему класифікації зв'язувальних компонентів у ливарному виробництві на основі вивчення їх хімічної природи, характеру твердіння та зв'язувального потенціалу.

2. Отримано нові дані щодо процесів зміцнення сумішей з неорганічними та органічними зв'язувальними компонентами та розроблено сучасну класифікацію формувальних і стрижневих сумішей за процесами зміцнення, яка дає повне уявлення щодо індивідуальних процесів твердіння кожної з них та можливостей керування цим процесом.

3. Вперше синтезовано комплектний неорганічний зв'язувальний компонент для стрижневих сумішей із алюмінату натрію і ортофосфорної кислоти, який утворюється безпосередньо в ливарному стрижні під час його теплового зміцнення, має високу питому міцність і оборотний характер твердіння.

Практичне значення отриманих результатів. Для виготовлення ливарних стрижнів запропоновано нову суміш з високими фізико-механічними властивостями, до її складу входять екологічно безпечні легкодоступні для ливарних підприємств по всій території України неорганічні матеріали. Процес приготування суміші та зміцнення стрижнів не потребує особливого обладнання і може бути реалізовано у будь-якому цеху.

1 ОГЛЯД СТРИЖНЕВИХ СУМІШЕЙ І ПРОЦЕСІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛИВАРНИХ СТРИЖНІВ

1.1 Зв'язувальні компоненти для виготовлення ливарних стрижнів

Розширення номенклатури виливків, ускладнення їх конструкції, розроблення нових сплавів при необхідному забезпеченні якості литва викликає необхідність удосконалення процесів виготовлення ливарних форм і стрижнів. Особливу увагу приділяють технологіям отримання стрижнів, тому що за їх допомогою відтворюються найскладніші елементи конфігурації виливків, внутрішні отвори та порожнини, в багатьох випадках без подальшого механічного оброблення [1, 2].

У першій половині XX століття існувало обмежене коло зв'язувальних компонентів ЗК. Представниками неорганічних ЗК для стрижнів були формувальні глини або цемент. З органічних були відомі сульфітний луг (прототип нинішнього ЛСТ), рослинні олії та деякі полісахариди. До 50-х років було сформовано задачі нових досліджень щодо зв'язувальних систем, оскільки наведені вище не забезпечували належну точність виливків, якість литих поверхонь, а термін зміцнення стрижнів не давав можливості підвищувати продуктивність праці [2].

Зміцнення стрижнів здійснювали в основному через теплове сушіння. При цьому стрижень після ущільнення суміші в ящику вилучався з нього на спеціальну сушильну плиту, на якій поступав до печі. Таким чином зміцнення відбувалось поза оснащенням, що призводило до зниження геометричної точності стрижнів і, як наслідок, виливків [14].

З початку 50-х років XX ст. на заміну сульфітному луку прийшов більш удосконалений ЛСТ, рослинні олії замінили на синтетичні (нафтові), ряд робіт був присвячений удосконаленню полісахаридів та прискоренню твердіння піщано-цементних сумішей. Разом з іншими неорганічними ЗК, певну технологічну нішу займав гіпс, який дозволяв досить швидко отримувати форми з

якісною поверхнею без теплового зміцнення. Але невисока термостійкість цього ЗК вже тоді обмежила область його застосування кольоровим литвом [2].

Важливим винаходом у цей час було відкриття нового ЗК, який був запозичений ливарниками із будівельної промисловості. Цим матеріалом є рідке скло (РС), яке дозволило широко застосувати швидкісну технологію виготовлення форм і стрижнів, зміцнюваних в контакт з оснащенням при цехових температурах. Суміші з РС називали швидкотвердними, а потім самотвердними [15]. Згодом з'явився термін ХТС.

Подальше впровадження ХТС у ливарному виробництві дозволило значно підвищити продуктивність праці та якість литих деталей [2]. З'явилися такі різновиди сумішей як пластичні самотвердні (ПСС) та рідкорухомі самотвердні (РСС). Основу РСС складали рідке скло або ЛСТ. Суміші швидко (протягом 1...2 год) зміцнювалися всередині оснащення, тому стрижні мали підвищену геометричну точність [16].

Згодом ливарники відмітили велику технологічну складність – незадовільну вибиваємість стрижнів з РС із виливків. Вирішенню цієї проблеми було присвячено багато наукових робіт впродовж 50...80-х років, але остаточного вирішення вона не набула. Тому як альтернатива РС вже в 60-х рр. з'явилися нові ЗК органічного класу – синтетичні смоли [1, 2].

У середині 70-х рр. виник новий клас стрижневих сумішей, заснованих на кислотно-основній взаємодії ортофосфорної кислоти з оксидами металів. Ці суміші забезпечували прискорене холодне твердіння стрижнів, а також задовільну вибиваємість, тому на початку 80-х рр. розглядались як серйозна альтернатива сумішам з РС [3, 18, 19, 20, 21]. Але інтенсивний розвиток синтетичних смол і відповідних технологій холодного зміцнення з використанням рідких і газоподібних каталізаторів сприяв тому, що саме піщано-смоляні суміші зайняли провідні позиції [1].

Наприкінці XX – початку XXI ст. переважна більшість стрижнів виготовляється із сумішей на синтетичних смолах. На долю решти ЗК припадає не більше 10% всього промислового об'єму [17].

Технологічно стрижні в серійному і масовому виробництві виготовляють виключно в оснащенні (холодному або гарячому) [1,2].

Таблиця 1.1 – Зв’язувальні компоненти та області їх застосування

Зв’язувальний компонент	Тип формувальної суміші						
	для формовки по-сирому	для формовки по-сухому	самотвердна	вогнетривка суспензія	протиригар-на фарба	зміцнювана	
						в нагрітому оснащенні	хімічно
НЕОРГАНІЧНІ ЗВ’ЯЗУВАЛЬНІ КОМПОНЕНТИ							
1.2 Цементи							
1.2.1 Портландцемент	-	-	X	-	-	-	-
1.2.2 Глиноземистий цемент	-	-	X	-	-	-	-
1.2.3 Комбінований цемент	-	-	X	-	-	-	-
1.3 Рідке скло			X	X	X	X	X
2. Фосфати							
2.1 Залізофосфатні	-	-	X	-	-	-	-
2.2 Магнійфосфатні	-	-	X	-	-	-	-
2.3 Алюмофосфатні	-	-	-	X	X	X	-
2.4 Алюмохромфосфатні	-	-	-	X	X	X	-
2.5 Триполіфосфат натрію	-	-	-	-	X	-	-
2.6 Інші фосфатні ЗК	-	-	X	-	(X)	(X)	-
3 Сульфати							
3.1 Гіпс (сульфат кальцію)	-	-	X	X	-	-	-
3.2 Сульфат алюмінію	-	-	-	-	X	-	-
3.3 Сульфат магнію	-	-	-	-	X	-	-
4 Солеві та солекерамічні ЗК				(X)	(X)	X	
ОРГАНІЧНІ ЗВ’ЯЗУВАЛЬНІ КОМПОНЕНТИ							
1 Синтетичні смоли							
1.1.1 Карбамідні	-	-	X	-	X	(X)	-
1.1.2 Карамідо-формальдегідні	-	-	X	-	X	(X)	-
1.1.3 Карбамідо-формальдегідно-фуранові	-	-	X	-	X	X	-
1.1.4 Фенол-формальдегідні	-	-	X	-	X	X	-
1.1.5 Фенол-формальдегідно-фуранові	-	-	X	-	X	X	-
1.1.6 Фуранові	-	-	X	-	X	X	-
1.1.8 Алкідні	-	-	X	-	-	(X)	X
1.1.9 Полівініловий спирт	-	-	(X)	-	-	X	-
1.2.1 Поліуретанові	-	-	X	-	-	-	X
1.2.2 Епоксидні	-	-	X	-	-	-	X
2 Полісахариди		(X)			X	(X)	
3 Лігносульфонати технічні (ЛСТ)	X	X	X	-	X	-	-
4 Масла						X	
5 Ефіри кремнієвої кислоти	-	(X)	(X)	X	X	-	-
6 Інші ЗК							
6.1 Бітуми	(X)	X	-	-	-	(X)	-
6.2 Пеки	-	-	-	-	-	(X)	-
6.3 Полівінілбутираль	-	-	(X)	-	X	-	-
6.4 Полівінілацетат	-	-	(X)	-	X	-	-
6.5 Полістирол	-	-	(X)	-	X	-	-
6.6 Рослинні і тваринні жири	-	(X)	(X)	-	-	(X)	-

1.2 Сучасні технології виготовлення стрижнів

Перехід від одного виду суміші до іншого в сучасному ливарному цеху не тільки змінює технологію виготовлення власне форми або стрижня, а й охоплює всі сфери виробництва від підготовки вихідних матеріалів до регенерації сумішей і фінішного оброблення виливків, має прямий вплив на трудомісткість вибивання, обрубки та очищення, точність і довговічність виливків, інші якісні показники. Власне цим і обумовлений весь різноманітний комплекс вимог, яким повинна відповідати формувальна суміш в умовах сучасного виробництва [1-3].

Усі ці вимоги можна розділити на три основні групи:

- технологічні;
- санітарно-гігієнічні;
- економічні.

Технологічні вимоги до сумішей [2]:

- а) зміцнення бажано без нагрівання при витримці на повітрі або шляхом оброблення хімічним реагентом;
- б) можливість регулювання швидкості зміцнення в межах, визначених характером виробництва;
- в) висока загальна і поверхнева міцність форм та стрижнів;
- г) мінімальна робота ущільнення для досягнення технологічно необхідної щільності стрижня або форми;
- д) низька гігроскопічність, мінімальна розчинність зв'язувальної композиції в воді або органічних розчинниках, які застосовуються у складі протипригарних композицій;
- е) наявність комплексу високотемпературних властивостей, які забезпечують отримання виливків без дефектів (пригару, просічок, тріщин, деформацій, газових раковин, пористості);
- ж) можливість регенерації сумішей відомими методами;
- з) легка вибиваємість із виливків.

Санітарно-гігієнічні вимоги до сумішей [2]:

- а) мінімальні виділення в навколишнє середовище токсичних речовин на всіх стадіях технологічного процесу виготовлення виливків;
- б) відсутність неприємних або дратівливих запахів;
- в) відсутність шкідливої дії компонентів суміші на шкіру при прямих контактах.

Економічні вимоги до сумішей [2]:

- а) наявність сировинної бази та потужностей із виробництва компонентів суміші на тривалий період часу;
- б) недефіцитність і відносно низька вартість компонентів.

Під час усього періоду розвитку холоднотвердних сумішей (ХТС) і впровадження їх у промисловість вирішувались перераховані вище завдання, проте в даний час суміші, яка задовольняє всім або більшості критеріїв, тобто універсальної, не існує. Малоімовірно, що така суміш з'явиться в найближчому майбутньому.

Суміш повинна мати мінімальну міцність при стисканні для стрижнів – 1,5 МПа, для форм – 0,2...1,0 МПа. Ці величини міцності, які прийнято називати «маніпуляторними», забезпечують можливість проведення із стрижнем або формою необхідних технологічних операцій (вилучення стрижня з ящика або моделі з форми, транспортування та складання).

Міцність ХТС – це максимальна величина, яка досягається формою до моменту заливання в неї металу. Зазвичай її характеризують міцністю суміші через 24 години (σ_{24}). Для одиничного і дрібносерійного виробництва стрижнів рекомендовані значення: $\sigma_{24} = 2,0...4,0$ МПа; для крупносерійного і масового – $\sigma_{24} = 3,0...5,0$ МПа. Для форм це значення становить 0,2...1,5 МПа, незалежно від характеру виробництва [2].

Важливою характеристикою зв'язувальної композиції є її поведінка при нагріванні в інтервалі температур, які відповідають реальним умовам у ливарній формі. Вона визначає високотемпературні властивості суміші, їх вплив на якість виливків, можливість регенерації, газовиділення в навколишнє

середовище тощо. З цього комплексу найбільш важливою є вибиваємість. Її визначають як міцність суміші після нагрівання і охолодження (залишкова міцність) або за даними спеціальних технологічних випробувань [1, 2].

Для легкого вибивання необхідно, щоб зв'язувальна композиція втратила міцність в певному температурному інтервалі, положення якого залежить від виду сплаву, товщини стінок і конфігурації виливка [2].

1.2.1 Зміцнення ХТС рідкими і порошкоподібними затверджувачами

1.2.1.1 Пластичні суміші, які зміцнюються ферохромовим шлаком.

Склад: 90...93 мас. ч. кварцового піску, 2...4 мас. ч. ферохромового шлаку і 5...6 мас. ч. рідкого скла густиною $1480...1500 \text{ кг/м}^3$ із силікатним модулем 2,2...2,4 [5].

Для покращення пластичності до складу вводять порошкову глину або бентоніт. При виробництві чавунного литва до складу суміші можна додавати технологічні добавки, які містять у своєму складі вуглець, а також ПАР у кількості 0,03...0,05 % від сумарної маси піску і ферохромового шлаку.

Властивості суміші:

- газопроникність – не менше 80 одиниць;
- вологість – 2,8...3,2 %;
- міцність на зріз, МПа: через 2 год – 0,15...0,25; через 8 год – 0,25...0,4; через 24 год – більше 0,8.

Переваги:

- дешевизна і низькі витрати рідкого скла;
- простота приготування суміші як у змішувачах періодичної дії, так і в шнековому змішувачі неперервної дії;
- значно краща вибиваємість у порівнянні з традиційними рідкоскляними сумішами;
- немає необхідності у тепловому сушінні стрижнів і форм з економією енергії і енергоресурсів;

- хороша протипригарна стійкість і поєднання з швидкотвердними протипригарними фарбами;
- відсутність великих деформацій форми в нагрітому металом стані і хороша розмірна точність виливків;
- повна відсутність шкідливих факторів для здоров'я людини і довкілля.

Недолік: обмежена живучість, тобто проміжок часу від випускання суміші із змішувача до закінчення її ущільнення.

Застосування даного типу сумішей: для виробництва крупних чавунних і сталевих виливків (чаші шлаковозів, виливниці, станини важких верстатів, деталі коксохімічного устаткування, конуси засипних апаратів доменних печей та ін.). Це є чавунні виливки масою до 40 т, сталеві до 25...30 т, при товщині стінки від мінімальної до 200 мм [5].

1.2.1.2 Пластичні суміші, які зміцнюються ефірами. Використовують рідкі затверджувачі типу ацетатів етиленгліколю (АЦЕГ) і гліцерину (триацетин) [6].

Міцність при стисканні, МПа:

- при використанні АЦЕГ швидкої дії:
 - а) через 1 год тверднення – 1,3...1,5;
 - б) через 2 год тверднення – 1,8...1,9;
 - в) через 3 год тверднення – 1,9...2,0;
 - г) через 24 год тверднення – більше 2,0;
- при використанні АЦЕГ середньої дії:
 - а) через 1 год тверднення – 0,45...0,5;
 - б) через 2 год тверднення – 1,2...1,5;
 - в) через 3 год тверднення – 1,6...1,7;
 - г) через 4 год тверднення – 1,85...2,0;
- при використанні АЦЕГ повільної дії:
 - а) через 1 год тверднення – 0,45...0,6;
 - б) через 2 год тверднення – 1,5...1,7;

в) через 3 год тверднення – 1,8...1,9;

г) через 4 год тверднення – більше 2,0.

Живучість: АЦЕГ швидкої дії – 5...15 хв., середньої – 30...40 хв., повільної – 70 хв.

Переваги (в порівнянні з сумішами на порошкових затверджувачах):

- дуже низькі витрати ефіру (до 0,5 % від маси піску);
- зручність зберігання, при дозуванні відсутнє виділення пилу;
- широкий діапазон живучості суміші (від 5...15 хвилин до декількох годин), який регулюється хімічним складом і кількістю АЦЕГ;
- відсутня необхідність в тепловому сушінні;
- висока термостійкість;
- хороше поєднання з фарбами, які швидко висихають;
- обгорання поверхневих шарів форми не виникає навіть при критично тривалому опромінюванні.
- більш легка, в порівнянні з порошковим затверджувачем, вибиваємість і більш висока протипригарна стійкість;
- можливість довготривалого зберігання стрижнів і форм без зниження їхньої міцності;
- низькі вологість і гігроскопічність.

Недолік: у літній період можливе затвердіння стрижня з товщиною тіла більш ніж 300 мм у всьому об'ємі, а потім, через декілька годин починається зворотній процес – внутрішнє знеміцнення. Під дією власної ваги стрижень починає деформуватися і просідати.

1.2.1.3 Рідкорухомі самотвердні суміші. Склад [7]: 96...97 масових частин кварцового піску, 3...4 мас. ч. ферохромового шлаку і 10 мас. ч. рідкої композиції, яка має наступний склад, мас. ч: рідке скло – 7,5; вода – 2,5; паста РАС (ПАР) – 0,1.

Фізико-механічні властивості суміші:

- міцність при стисканні, МПа: через 1 год – 0,18...0,22; через 3 год – 0,4...0,5; через 24 год – не менше 1,2;
- газопроникність, од: через 1 год – 80...120; через 3 год – 150...180; через 8 год – не менше 250;
- вологість – не більше 5,5 %;
- текучість – 380...400 мм;
- стійкість піни – 10...12 хв.

Переваги: відсутня необхідність ущільнення формувальної суміші з використанням великогабаритної механізованої техніки, ручної праці та енергоносіїв.

Недоліки:

- інтенсивне пилоутворення під час транспортування сипких матеріалів;
- висока пористість форм (до 50 %), негативно впливає на розмірну точність виливків і підвищує їх схильність до виникнення пригару;
- утруднена вибиваємість;
- погана регенераційна здатність;
- висока вологість (6...8 %), яка обумовлює в більшості випадків необхідність додаткового теплового сушіння стрижнів і форм;
- необхідність громіздкої механізації.

Застосування даного типу сумішей: для виробництва крупних чавунних і сталевих виливків (чаші шлаковозів, виливниці, станини важких верстатів, деталі коксохімічного устаткування, конуси засипних апаратів доменних печей та ін.). Це є чавунні виливки масою до 40 т, сталеві до 25...30 т, при товщині стінки від мінімальної до 200 мм[7].

1.2.1.4 Стрижневі суміші за No-bake-kaltharz процесом. Зв'язувальні компоненти з кислотним зміцненням:

- Кальтхарц TDE 20 – очищена однорідна смола з пониженою в'язкістю;
- Кальтхарц U 404 – прозора смола;
- Кальтхарц U 204 U – карбамідофуранова смола з пониженою в'язкістю.

Затверджувач: активатор 500 T1 на основі бензолсульфокислоти.

Міцність на вигин через 2 год – 2,5 МПа; через 4 год – 3,8 МПа; через 24 год – 4,6 МПа.

Застосування: для отримання високоякісних крупногабаритних сталевих виливків; лиття сірого та високоміцного чавуну; для отримання виливків із чорних і кольорових сплавів [8].

1.2.1.5 Стрижневі суміші за Alpha-set процесом. Такі суміші засновані на взаємодії обробленої лугом фенольної або фенол-формальдегідної смоли із рідким затверджувачем, основою якого є ефір.

Зв'язувальний компонент: Синотерм 6481 – фенольна смола.
Затверджувач: активатор 5724 – суміш складних ефірів.

Міцність на вигин: через 1 год $\geq 0,6$ МПа, через 2 год $\geq 1,1$ МПа, через 24 год – 2,1 МПа.

Застосування: виготовлення форм і стрижнів при отриманні виливків із сірого чавуну, високоміцного чавуну, сталі і важких кольорових сплавів [8].

Зв'язувальні компоненти [9]:

- Алкасет NB / Alcafen – смола холодного твердіння;
- Алкасет 7 NB / Alcafen 7 – смола холодного твердіння;
- ФСМ-А – фенол-формальдегідна смола.

Затверджувачі: КАТАЛІТ 1, КАТАЛІТ 3, КАТАЛІТ 3В, КАТАЛІТ 6N, КАТАЛІТ 11, КАТАЛІТ 11В, А-10, А-15, А-20.

Переваги:

- висока міцність
- легке видалення стрижнів із виливка.

Застосування: стрижні та форми для виливків із сталі, чавуну, бронзи, сплавів алюмінію та магнію [9].

1.2.1.6 Стрижневі суміші за No-bake-furan процесом. Використовується поліфуранова смола, тобто така, яка отримана поліконденсацією фурилового спирту. Вважають, що вона має термічну стійкість понад 750°C, тобто за цим показником переважає смоли фенол-формальдегідного класу.

Зв'язувальні компоненти [9]:

– смола РЕЗОРФОРМ NB 2F – фуранова смола холодного твердіння.

Затверджувачі для даної смоли: Н 35 – для повільного зміцнення або в літній період; Н65 – для нормального зміцнення; Н 900 – для швидкого зміцнення або в зимовий період;

– смола РЕЗОРФОРМ NB 2FP – фуранова смола холодного твердіння.

Затверджувачі для даної смоли: Н 35 – для повільного зміцнення або в літній період; Н65 – для нормального зміцнення; Н 750 – для швидкого зміцнення або в зимовий період;

– смола РЕЗОРФОРМ NB 95F – фуранова смола холодного твердіння.

Затверджувачі для даної смоли: Н 35 – для повільного зміцнення або в літній період; Н65 – для нормального зміцнення; Н 900 – для швидкого зміцнення або в зимовий період;

– смоли ФФ-65С, КФ-65С – фуранова силанізована смола, БС-40 – карбамідоформальдегідна смола.

Затверджувачі для даних смол: Н 900, HS35, HS60/1,5.

Каталізатори зміцнення: К-5, К-10, К-15 – кислотні каталізатори для NO-BAKE-FENOL.

Переваги:

– висока міцність сумішей;

– можливість використання регенованого піску.

Застосування: стрижні і форми для виливків із чавуну і сталі [9].

Також використовується наступний ряд ЗК: CHEM-REZ 204, CHEM-REZ 262, CHEM-REZ 263, CHEM-REZ 267, FURECOL 1000, FURECOL 1500, MAGNASET Q, MAGNASET QP, MAGNASET ST.

Затверджувачі для даного ряду смол – це кислотні каталізатори (органічні кислоти): паратолуолсульфо кислота, бензосульфо кислота, ксиленсульфо кислота.

Переваги:

- збільшення обороту оснащення;
- підвищення продуктивності;
- максимальне використання регенованого піску (до 95 %).
- екологічність;
- зниження ймовірності утворення пластинчастого графіту у високоміцному чавуні;
- зниження можливості виникнення дефектів, пов'язаних із сіркою.

Застосування: для чавунного та сталевих литва [11].

1.2.2 Зміцнення ХТС газоподібними затверджувачами

1.2.2.1 Рідкоскляні суміші, які зміцнюються продуванням вуглекислого газу (CO₂-процес). Зв'язувальним компонентом є рідке скло, затверджувачем – CO₂. Властивості суміші: міцність при стисканні: 1,0...2,2 МПа; міцність при розтягу: 0,3...0,45 МПа; вологість 3,0...5,0 %; газопроникність не менше 80...200 одиниць [4].

Переваги:

- підвищена точність стрижнів та виливків;
- зниження витрат каркасів через підвищену міцність стрижневої суміші;
- зменшення кількості ливарних дефектів;
- зниження об'єму шкідливих викидів;
- підвищення продуктивності за рахунок високої швидкості зміцнення;
- можливість застосування сумішей, які довгий час зберігають пластичний стан і швидко зміцнюються при продуванні вуглекислим газом.

Недоліки:

- вартість способу через підвищені витрати вуглекислого газу;

– виникнення напружень і тріщин у формах через високі витрати вуглекислого газу, які призводять до зміни якісного складу продуктів хімічного зміцнення.

Також причиною розтріскування стрижнів і форм може стати незадовільна якість рідкого скла.

Застосування даного типу сумішей: для виготовлення виливків з чавуну, вуглецевих та легованих марганцем аустенітних сталей [4].

1.2.2.2 Стрижневі суміші за Resol-CO₂ процесом. Зв’язувальний компонент: Карбофен 7170 – алкалінова фенольна смола, яка зміцнюється під впливом CO₂.

Склад суміші: кварцовий пісок – 100 мас. ч.; Карбофен 7170 – 3,0.

Міцність на вигин, МПа: після виготовлення – 1,2; через 1 год – 2,2; через 24 год – 2,5; через 5 діб – 2,0.

Застосування: для виготовлення стрижнів і ливарних форм для лиття чорних і кольорових сплавів [8, 10].

1.2.2.3 Стрижневі суміші за Cold-box-amin процесом. Засновані на зв’язувальній композиції із синтетичної смоли, яка зміцнюється продуванням газоподібного аміну.

Зв’язувальний компонент: Газхарц 6348 – промислова синтетична смола, активатор (затверджувач) 5333.

Переваги:

- мінімізований вміст смоли;
- підвищена чистота поверхонь виливків;
- знижена кількість каталізатора;
- полегшене вилучення стрижнів із стрижневого ящика;
- покращена вибиваємість стрижнів;
- покращення термічної стабільності і підвищення стійкості до руйнування;

– підвищення розмірної точності виливків.

Застосування: для виробництва стрижнів водяної сорочки для блоку циліндрів двигуна внутрішнього згоряння (сірий чавун). Можливе застосування при виробництві стрижнів для виливків із сірого, високоміцного чавуну, сталі та важких кольорових сплавів.

Зв'язувальні компоненти [9]:

- резамін СВ 11А – фенольно-уретанова смола;
- резамін СВ 30 BL – ізоціанатна смола;
- резамін СВ 30 BL3 – ізоціанатна смола;
- резамін СВ – фенольно-уретанова смола.

Каталізатори зміцнення: диметилпропіламін, диметилсопропіламін, диметилетиламін, триметиламін, триетиламін.

Суміш складається з: 100 мас. ч. кварцового піску, 0,4...0,8 % поліуретанової смоли, 0,4...0,8 % поліізоціанату, 0,05...0,08 % аміну.

Властивості: міцність при розтягу – 2,8 МПа, міцність на вигин – 2,0...2,1 МПа.

Переваги:

- стрижні та форми мають максимальну стабільність і з максимальною точністю відтворюють номінальні діаметри виливка;
- висока живучість суміші створює ідеальні передумови для отримання щільної форми складної конфігурації в умовах машинного формування в результаті миттєвого заповнення модельного оснащення сумішшю;
- можливість отримання ажурних, тонкостінних стрижнів і тонкостінних елементів форми (до 2 мм);
- виготовлення стрижневих форм з мінімальною шорсткістю поверхні.

Недолік: погіршення якості форм при підвищеній вологості повітря.

Застосування: стрижні та безопочні форми для серійного виробництва всіх типів виливків з чавуну, сталі та кольорових металів [9].

1.2.2.4 Стрижневі суміші за Beta-set процесом. Зв'язувальний компонент: Resan I 8313 – алкалінова смола у кількості 2 % у суміші.

Затверджувач: газоподібний продукт Resan II 3563, тривалість продування 2...6 секунд.

Міцність на вигин: відразу після продування – 0,6...0,8 МПа, через 1 год – 2,1...2,2 МПа, через 24 год – 2,4...2,7 МПа.

Застосування: для виготовлення стрижнів і форм для чорного і кольорового литва, в тому числі при отриманні виливків із чавуну і сталі [10].

1.2.2.5 Стрижневі суміші за Феноксі-СО₂ процесом. Зв'язувальний компонент: резольна фенол-формальдегідна смола. Затверджувач: вуглекислий газ.

Міцність при стисканні, МПа:

– одразу після продування при тривалості продування: 30 с – 1,55...1,65; 60 с – 1,8...1,9; 120 с – 2,05...2,25;

– через 24 години витримки на повітрі при кімнатній температурі і при відносній вологості повітря 40...50 %: 30 с – 2,3...3,35; 60 с – 2,9...3,5; 120 с – 2,9...3,5.

Переваги:

– суміш не прилипає до металевого, пластмасового або дерев'яного оснащення;

– достатньо висока вибиваємість суміші;

– низька газотвірність суміші.

Застосування: для виливків із чавуну та сталей [13].

1.2.2.6 Інші різновиди Cold-box процесів. Зв'язувальні компоненти:

– смоли, які зміцнюються амінами: ISOCURE X19/X29, ISOCURE X16/X28, ISOCURE JS-1/JS-2, ISOCURE XLO-1/XLO-2, ISOMAX 161/271. Затверджувачі: аміни. Використання: для лиття вуглецевих сталей і алюмінієвих сплавів [12];

– фенольні смоли NOVASET CB52, NOVASET CB52LF. Затверджувач: метилформіат. Переваги: нижча вартість, зменшений вміст смоли в суміші, зменшення часу на чищення оснащення, зменшення відходів, можливість використання існуючого устаткування. Використання: для отримання чавунних та сталевих виливків [12];

– смоли, які зміцнюються вуглекислим газом: NOVANOL 180 (модифікована фенольна смола у водному лужному розчині). Затверджувач: вуглекислий газ. Переваги: відсутність нелетких органічних речовин від розчинника, немає потреби в установках допалювання відходів, приміщення не вогнебезпечне. Використання: для лиття вуглецевих сталей і алюмінієвих сплавів [12];

– акрилові або епоксикарилові смоли: ISOSET 4304/4305NS, ISOSET 4304/4307, ISOSET 4437/4438. Затверджувач: вуглекислий газ. Переваги: підвищена міцність, довготривала живучість суміші, зменшення виділення газів, зниження браку через руйнування стрижнів, зниження ймовірності виникнення дефектів, зниження відходів, покращується розмірна точність виливків. Використання: для всіх видів литва [12].

1.2.3 Зміцнення в гарячому оснащенні

1.2.3.1 Стрижневі суміші за Hot-box процесом. Зв'язувальний компонент: Резитал 4098 (фенольна смола без вмісту азоту) в кількості 2,2 мас. ч.

Затверджувач: В (сірчаноокислий затверджувач) у кількості 0,5 мас. ч..

Консервер: спеціальна добавка для стрижневих сумішей при зміцненні у гарячих ящиках для збільшення текучості. Кількість 0,3 мас. ч..

Також до складу суміші входить Fe_2O_3 у кількості 0,3 мас. ч. для покращення якості поверхні виливків.

Застосування: для виготовлення стрижнів за гарячими ящиками для чавунного та сталевих литва [8].

1.2.3.2 Shell-moulding процес. Зв'язувальний компонент: модифікована синтетична смола із зниженим вмістом фенолу (не більше 1 %).

Затверджувач: гексаметилентетрамін 10...15 %.

Застосування: для виготовлення оболонкових форм і стрижнів при литті в оболонкові форми. Використовують наступні модифікації зв'язувального компонента:

- Corrodur 5631 – для виливків великої маси, які використовують в автомобілебудуванні;
- Corrodur 6201 – для виливків з чавуну і сталі середньої та великої маси;
- Corrodur 2098 – для виливків із ковкого чавуну та сталі;
- Corrodur 3864/62 – для виливків середньої маси, елементів двигунів.

Також використовують зв'язувальний компонент CORDIS 8323/VW 31, який являє собою розчин силікату.

Синтетичні добавки: ANORGIT 8370, 8396.

Міцність на вигин: одразу після виготовлення – 1,0...1,2 МПа; через 1 год – 3,3...3,9 МПа.

Переваги:

- екологічність процесу;
- висока якість поверхонь виливків;
- відмінна вибиваємість стрижнів.

Застосування: для виготовлення геометрично складних стрижнів, для виливків типу головки блоку циліндрів з алюмінієвого сплаву [8].

1.2.3.3 Croning-shell процес. Зв'язувальні компоненти для даного процесу:

- СФ-015, СФП-011Л – фенолформальдегідні смоли;
- КФ-90, КФ-35, КФ-40М – карбамідо-фуранові смоли;
- ФПР-24 – феноло-карбамідна смола.

Затверджувачі: КЧ-41, КЦ-32, КЦ-51, ФС-26/6, G 19, G 20.

Застосування: для виготовлення стрижнів для виливків з алюмінієвих сплавів і тонкостінних виливків із сірого та ковкого чавуну [9].

Для зміцнення в гарячому оснащенні використовуються деякі класи вже розглянутих смол. Взагалі, усі смоли здатні зміцнюватися при нагріванні, але в технологіях гарячого оснащення використовуються ті з них, суміші з якими мають найкращі технологічні і фізико-механічні властивості.

Смоли і каталізатори теплового зміцнення представлені в табл. 1.4.

Зараз для виготовлення оболонкових форм для сталевих і чавунних виливків використовують порошкові фенол-формальдегідні смоли, модифіковані уротропіном, марок СФП. Із них готують плаковані термореактивні суміші.

Основним ЗК цього ряду є смола ПК-104 (ГОСТ 13507-68), яка являє собою тонко подрібнену суміш термопластичної новолачної фенол-формальдегідної смоли 104 із 7,4...8,0% уротропіну. При нагріванні під впливом уротропіну смола переходить в нерозчинний і неплавкий продукт (резит), який відрізняється високою термостійкістю.

Операцію плакування наповнювача смолами СФП здійснюють у два способи. Перший – холодне плакування. У змішувач вводять порошкову смолу з органічним розчинником (наприклад, ацетоном). В процесі перемішування смола розчиняється, і утворений розчин обволакує зерна піску. Протягом 5...7 хв органічний розчинник випаровується, і в результаті утворюється суха порошкова формувальна суміш.

Другий спосіб – гаряче плакування, при якому розчинник не використовують, а наповнювач із порошковою смолою нагрівають до 100...145 °С. Смола плавиться, після чого відбувається безпосередньо плакування піску.

Таблиця 1.2 – Смоли і каталізатори гарячого зміцнення [1]

Клас смоли	Марка	Каталізатор			Область застосування
		марка	хімічна природа	кількість, % від смоли	
Карбамідні	КФ-МТ, КФ-Ж ГОСТ 14231-78	Водний розчин (0,5...10%) NH_4F		4...20	Виливки із кольорових сплавів
		Борна кислота H_3BO_3		5	
		Водний розчин (9,0...9,5%) щавлевої кислоти		8...12	
	МЗ ТУ6-05-1596-77	Борна кислота H_3BO_3		3...5	
Карбамідо-фуранові	БС-40 ТУ6-05-1750-77	КЦ-51 ТУ6-05-1950-83	Водний розчин аміачної селітри, ЛСТ, карбаміду і уротропіну	8...12	Виливки із кольорових сплавів
	КФ-35 ТУ6-05-1785-83	КЦ-51 ТУ6-05-1950-83	Водний розчин аміачної селітри, ЛСТ, карбаміду і уротропіну	25...30	Виливки із кольорових сплавів
	КФ-40М ТУ6-05-1785-83	КЦ-32 ТУ6-05-1950-83	Водний розчин (13...17%) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і ЛСТ	25...30	Виливки із кольорових сплавів, тонкостінні із чавуну
	КФ-90 ТУ6-05-1785-83	КЧ-41 ТУ6-05-1950-83	Водний розчин (25...30%) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ЛСТ, карбаміду	20...25	Виливки із чавуну
Карбамідо-фенольні	ФПР-24 ТУ6-05-1507-76	ФС26/6 ТУ6-05-1950-83	Водний розчин карбаміду, NH_4Cl , NH_4Br і уротропіну	25...30	Виливки із чавуну
	СФ-411 ТУ6-05-031-516-76	М ТУ6-05-031-513-75	Карбамід 42%, NH_4Cl 10%, тіокарбамід 3%, вода 45%	24...28	Виливки із чавуну
Фенол-формальдегідні	СФ-480 ТУ6-05-1813-77	М-1 ТУ6-05-1813-77	Карбамід 30%, NH_4Cl 10%, CrCl_3 10%, вода 50%	20	Виливки із чавуну і сталі

1.3 Фосфатні зв'язувальні компоненти

1.3.1 Історія виникнення і розвитку

Найбільш розповсюдженою із фосфорного ряду є ортофосфорна кислота H_3PO_4 . Вона є трьохосновною кислотою середньої сили та утворює три ряди

фосфатів. При стандартних умовах являє собою безколірну рідину або має слабкий жовтий відтінок.

Кислота використовується у вигляді водного розчину із концентрацією до 85%. Сучасні уявлення про структуру рідкої ортофосфорної кислоти визначаються водневими зв'язками і схильністю фосфатних груп до асоціювання. Підвищення концентрації призводить до зсування рівноважного складу розчину, внаслідок чого можливе існування наступних форм кислот: пірофосфорної $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, метафосфорної HPO_3 , триполіфосфорної $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ і гексаметафосфорної $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Останні дві кислоти існують виключно у пересичених розчинах, але відомі їх стійкі солі (наприклад, триполіфосфат натрію). Пірофосфорна кислота може утворитися при нагріванні ортофосфорної до $215\text{ }^\circ\text{C}$, а метафосфорна – до $300\text{ }^\circ\text{C}$ [23].

Отже, продуктами взаємодії ортофосфорної кислоти з певними реагентами при нагріванні можуть бути піро- або метафосфати.

Перший патент на фосфатні ХТС виданий в 1970 р., перше згадування в літературі з'явилося в 1974 р. На початку 80-х рр. ХХ ст. їх розглядали як альтернативу дорогим та екологічно небезпечним органічним сумішам. Комплекс властивостей (тверднення при нормальній температурі, висока міцність, термостійкість, хороша вибиваємість, можливість регенерації та повторного використання) ставив фосфатні суміші на високі позиції [18, 19].

Накопичений досвід застосування фосфатних ЗК для протипригарних покриттів, вогнетривких мас, точного литва [2, 19, 21, 23, 24]. В їх компонентах і продуктах тверднення немає токсичних речовин. Після високотемпературного нагрівання і охолодження вони втрачають міцність і забезпечують добру вибиваємість (залишкова міцність в інтервалі температур $600\ldots1200\text{ }^\circ\text{C}$ становить $0,03\ldots0,40\text{ МПа}$) [18, 24, 26].

Замість ортофосфорної кислоти в подібних зв'язувальних системах, як правило, використовують фосфатні ЗК, які являють собою частково нейтралізовану кислоту.

Найбільш поширеним є алюмофосфатний ЗК. Його готують розчиненням при 90...110 °С гідроксиду алюмінію в H_3PO_4 . Введення в суміш цього ЗК замість кислоти в поєднанні з оксидами заліза або магнію забезпечує більш високу живучість, вищу міцність ХТС, а також збільшує термостійкість.

Також широко застосовується алюмохромфосфатний ЗК. Його готують розчиненням у гарячій H_3PO_4 гідроксиду алюмінію (8...10%) і оксиду хрому (3,5...4,5%). При додаванні оксидів заліза або магнію утворюється більш термостійкий фосфат.

Менш поширеними, але відомими промисловими продуктами є алюмоборфосфатний, магнійалюмофосфатний, кальцій-магній-алюмофосфатний, цинк-магній-алюмофосфатний ЗК. Їх готують розчиненням в ортофосфорній кислоті ряду оксидів вказаних металів. Механізм зміцнення ХТС – аналогічний.

Затверджувачами фосфатних сумішей є залізна окалина, пил обнаждачування виливків; вагранковий, конверторний, доменний і електро-сталеплавильний пил, шлами, ковальська і прокатна окалина [19]; побічні продукти хімічного виробництва [27]. Особлива увага [28] приділяється фазовому складу затверджувачів: вміст оксидів заліза у формі Fe_2O_3 чи Fe_3O_4 суттєво впливає на процеси зміцнення, але враховують завжди лише загальний вміст оксидів.

Оксид FeO (вюстит) інтенсивно і швидко реагує з ортофосфорною кислотою, оксиди $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггеміт) реагують повільно, Fe_3O_4 (магнетит) – ще повільніше. Це пов'язано із термодинамічними особливостями цих оксидів, наведеними в [23]. Також вказується на наявність в залізо-оксидних матеріалах гетиту FeOOH та різних аморфних сполук $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$.

У ливарному виробництві використовують виключно композиції, які утворюють ХТС, тобто залізофосфатні та магнійфосфатні. Залізофосфатні суміші в основному використовують при виготовленні стрижнів для чавунних виливків, а магнійфосфатні – для сталевих.

Зміцнення магнійфосфатних сумішей при нормальній температурі відбувається за рахунок взаємодії ортофосфорної кислоти з магнезитом MgO , яка призводить до утворення кристалогідратних сполук типу $\text{MgHPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$. Відомо також утворення ЗК при взаємодії ортофосфорної кислоти з метасилікатом магнію $\text{MgO} \times \text{SiO}_2$ (при 400°C), з титанатами магнію $2\text{MgO} \times \text{TiO}_2$ або $\text{MgO} \times \text{TiO}_2$ (при нормальній температурі), $\text{MgO} \times 2\text{TiO}_2$ (при 200°C). В усіх випадках також спостерігається поява фази $\text{MgHPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ [23].

Без додавання затверджувачів (оксидів заліза або магнію) суміші при нормальних умовах не зміцнюються. Але можливе зміцнення фосфатних ЗК при нагріванні.

Зокрема, була розроблена суміш на основі алюмофосфатного ЗК, яка зміцнюється при температурі 230°C . Її висока термостійкість дозволяє одержувати виливки з великою товщиною стінок (до 250 мм) без пригару [29]. Також застосовують алюмохромфосфатний ЗК, який зміцнюється при нагріванні до 180°C . Відома і суміш, до складу якої входить фосфат натрію, оксид магнію і один із фосфатів міді, заліза, кобальту, нікелю. Вона зміцнюється в результаті високотемпературного нагрівання [30].

Виробництво фосфатних ЗК (алюмофосфатного, алюмохромфосфатного, магнійалюмофосфатного та ін.) було свого часу поставлено на конвеєр, але в нашій країні вони не виробляються [19, 27, 31, 32, 33]. Високоякісні зв'язувальні матеріали дорогі, а використання дешевих замін призводить до погіршення санітарно-гігієнічних умов праці і підвищення браку виливків за піщаними раковинами і газовою поруватістю [34].

1.3.2 Процеси зміцнення фосфатних сумішей

Першими роботами, в яких були піддані обговоренню загальні закономірності прояву зв'язувальних властивостей у фосфатних системах, є публікації В. Ф. Журавльова, С. Л. Голинко-Вольфсона, Л. Г. Судакаса і дослідження Д. Кінжері [23, 36, 38, 48].

Кінжері вивчав ряд композицій, які містять ортофосфорну кислоту 68,7%-концентрації, а порошкову частину складають солі, оксиди, гідроксиди. Результати узагальнені в наступних основних положеннях:

- оптимальними сумішами «порошок – ортофосфорна кислота» для зміцнення при кімнатній температурі є композиції, здатні до помірного реагування, які містять слабоосновні або амфотерні оксиди (катіони з невеликими іонними радіусами);
- велике значення має виділення тепла в процесі тверднення, тому що воно сприяє видаленню води з системи і кристалізації продуктів реакції;
- зв'язувальними властивостями наділені лише ті композиції, в яких утворюються кислі фосфати.

Процеси, які зумовлюють тверднення фосфатних сумішей, складні та індивідуальні для кожного складу. На хід їх протікання вирішальний вплив справляють активність речовин, які входять до дисперсної частини (затверджувач), кислотність ЗК, температура і вологість навколишнього середовища та інші фактори [18, 19, 26, 31].

У роботі [35] дійшли висновку: зв'язувальними властивостями наділені сполуки s-елементів (катіони) і p-елементів (аніони) у стані вищої валентності, які розташовуються в періодичній системі починаючи з 3 періоду, а також сполуки, утворені s-елементами (катіони), і d-елементами (аніони) з валентністю 3, 4, 5, за будовою зовнішньої електронної оболонки близькими до іонів відповідних p-елементів.

Властивості фосфатних систем визначаються особливостями головного компонента – фосфору. Ці властивості впливають з його місця в періодичній системі і зумовлені тим, що він як елемент 4-ої групи використовує в тетраедрі PO_4 d – p зв'язок за умови максимальної кількості d-орбіталей.

Для прогнозування зв'язувальних властивостей важливо вміти оцінити характер гелеутворення в дисперсній системі. За Д. Кінжері [36], високоосновні елементи мають великі іонні радіуси, низьку електронегативність і високі координаційні числа. Тому зв'язок такого катіона з аніонами відносно слабкий,

і в результаті утворюються гідрати, більш схильні до кристалізації та впорядковування. Менш основні елементи мають невисокі іонні радіуси і утворюють міцну структуру. В результаті аморфності і сильної електронегативності основних катіонів виникає велика кількість силових полів, що збільшує адгезійні властивості.

У роботі [37] підтверджується, що суттєвий вплив на зв'язувальну здатність мають: величина радіусу та сила поля катіона, співвідношення радіусів катіона і аніона та координаційне число аніона (що має складати 4...6). Для фосфору в структурі фосфатів дана умова забезпечується. Оптимальним відношенням іонних радіусів катіона до аніона для найкращих зв'язувальних властивостей вважається 0,12...0,25. Як приклад катіона, який має утворити міцні фосфати, наведений алюміній [37].

Автор [23] узагальнив основи прояву зв'язувальних властивостей у наступних положеннях:

- найбільш міцні структури фосфатів утворюються при оптимальних розмірах катіонів 0,7...0,8 Å;
- аналогія аніонних характеристик призводить до аналогічного рівня міцності систем;
- найбільш міцні структури утворюються при використанні двох-валентних катіонів.

До основних властивостей фосфатних зв'язувальних систем, необхідних для отримання ливарних стрижнів, відносяться механічна міцність, термічна та хімічна стійкість.

Механічна міцність – одна з найважливіших характеристик. Вона завжди знижується при заміні ортофосфорної кислоти на фосфатний ЗК. Більш високу міцність і щільну структуру можуть забезпечувати, наприклад, попередньо обпалені або плавлені затверджувачі, а також фосфатні ЗК з більш високим значенням рН.

Найбільшу міцність, в свою чергу, мають широко досліджені фосфатні системи з оксидами магнію (26,0...38,4 МПа при стисканні) і заліза (10,0...12,0 МПа при стисканні) [2, 38].

Показником термостійкості можна вважати температуру плавлення утворених солей, яка для фосфатів заліза складає 1150 °С, а для фосфатів магнію 1380 °С, тому застосування оксиду магнію як затверджувача більш придатне для сталевих литва [2, 18].

В. Уріх [39] показав: фосфати одновалентних металів при нагріванні схильні до випаровування, а фосфати полівалентних металів піддаються термічній дисоціації без помітного випаровування. Встановлено також, що метафосфати 2- і 3-валентних металів практично стійкі до температур, близьких до точки плавлення. При переході від мета- до піро- і ортофосфатів термостійкість збільшується.

Випаровування фосфатів при нагріванні умовно поділяється на 4 стадії:

- втрата механічно зв'язаної води;
- втрата кристалізаційної води;
- розкладання (дисоціація) фосфатів;
- втрата залишкових фаз.

Хімічна стійкість – третя найважливіша характеристика фосфатних матеріалів, яка має велике значення в нашій роботі: суміш при заливанні металу має з ним безпосередній контакт. В цілому хімічна стійкість фосфатних матеріалів у порівнянні з аналогами досить висока.

За принципом зміцнення Уайгант [40] запропонував ділити зв'язувальні системи на три групи:

- системи, в яких головним процесом є гідратація;
- системи, в яких активні продукти утворюються в результаті солеутворення (наприклад, оксид металу + кислота = сіль);
- системи, в яких виділення нової фази відбувається внаслідок поліконденсаційних процесів у розчині.

Дійсно, новоутворення у добре відомих зв'язувальних системах завжди представлені гідратами (аквакомплексами) – сильними і середніми гідрофосфатами, гідратами сульфатів і оксихлоридів тощо [41].

У дослідницьких роботах, проведених під керівництвом М. М. Сичова [42], отримано експериментальне підтвердження цього положення. Таким чином, обов'язкова наявність полярних груп у складі новоутворень є необхідною і загальною умовою як для цементів, так і для інших зв'язувальних систем, і носить принциповий характер.

Також у [42] підкреслюється, що для прояву адгезії необхідним є щільний контакт між наповнювачем і зв'язувальною частинкою, а це забезпечує виключно рідина. При використанні мінеральних ЗК зазвичай доводиться мати справу з твердим тілом, яке має іонну ґратку. Такі кристали добре змочуються полярними рідинами – водою або водними розчинами. Саме тому найбільше поширення набули гідратаційні ЗК.

У Ленінградському технічному інституті [43] було встановлено, що як рідину замішування можна використовувати не тільки ортофосфорну кислоту, але і її суміші з іншими: азотною, сірчаною, соляною, а також із лугом та фтористоводневою кислотою. Якщо реакція проходить дуже бурхливо або занадто повільно, застосовують менш або більш активний порошковий компонент. Це положення добре ілюструється хімією фосфатних цементів, в якій використовуються реакції:

- $\text{Me (метал)} + \text{H}_3\text{PO}_4$;
- $\text{MeO} + \text{H}_3\text{PO}_4$;
- $\text{Me(OH)}_x + \text{H}_3\text{PO}_4$;
- середній фосфат + H_3PO_4 ;
- сіль слабкої кислоти (титаніт, силікати, цирконати) + H_3PO_4 .

Як видно, взаємодія з H_3PO_4 солей більш сильних кислот предметом досліджень не вважалась.

У літературі також сформульовані наступні умови прояву зв'язувальних властивостей [42]. По-перше, співвідношення твердої і рідкої фаз має

знаходиться у певній чітко обмеженій області, пов'язаній із масовим співвідношенням компонентів хімічної реакції. Стосовно розроблення сумішей ця вимога визначається економічними міркуваннями – вартість рідкого компонента (кислоти) на порядок-два вище вартості інших компонентів.

По-друге, в роботі [30] звернено увагу на оптимальну швидкість твердіння композицій. Обмеження по мінімуму швидкості пов'язане з можливістю здійснення твердіння з урахуванням необхідного часу (який має бути не дуже великим) і інтенсивністю набору міцності. Обмеження у бік великих швидкостей [36, 44] має за мету забезпечення необхідної живучості зв'язувальної системи, а також оптимальної міцності. Надмірно швидке здійснення процесів у системі призводить до утворення маломіцних структур, навіть якщо утворюються високоактивні продукти [42, 45].

Композиції на основі ортофосфорної кислоти за кінетичним фактором можна розділити на 4 групи [46]:

- зміцнюються лише при нагріванні;
- нормально зміцнюються при 20 °C;
- швидко зміцнюються;
- бурхливо реагують – не утворюють зв'язувальних структур внаслідок надмірно інтенсивної взаємодії компонентів.

Аналогічні чотири групи наводить автор [23] (табл. 1.5).

Автором роботи [47] було вивчено і узагальнено будову та властивості фосфатів. Зокрема встановлено, що деякі оксиди металів у результаті взаємодії з ортофосфорною кислотою забезпечують твердіння композиції при кімнатній температурі. При цьому Fe_3O_4 , CuO , NiO , обпалені MgO , MnO , ZnO утворюють міцну систему за кілька хвилин, Fe_2O_3 – за кілька годин, а SnO , Al_2O_3 та деякі інші – тільки при нагріванні.

Таблиця 1.3 – Умови прояву зв'язувальних властивостей в системах «оксид – ортофосфорна кислота»

Оксид	Робота виходу електрона, eV	Іонний потенціал (валентність/ радіус)	Умови прояву зв'язувальних властивостей
SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Co ₂ O ₃ , SnO ₂	більше 4,5	5,0...10,0	потрібна активація процесу кислотно-основної взаємодії
Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , NiO, CoO, FeO, CuO	3,3...4,3	2,5...4,5	тверднення при нормальних умовах
Nd ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , MgO, ZnO, CdO	2,5...3,3	2,0...3,0	потрібне сповільнення процесу кислотно-основної взаємодії
CaO, SrO, BaO, PbO	менше 2	1,4...2,0	потрібні надзвичайні заходи пасивування кислотно-основної взаємодії

Відомо також [48], що висококонцентрована кислота відрізняється високою в'язкістю і малою рухливістю аніонів, що може призводити до значного уповільнення процесу зміцнення. До того ж, отримані фосфати відрізняються підвищеною гігроскопічністю [47], в результаті чого утворюються композиції з низькою міцністю.

За рахунок таких технологічних факторів як фазовий склад реагентів, дисперсність порошкового компонента, концентрація та ступінь нейтралізації кислоти, рідко-тверде співвідношення, можна наблизити температуру зміцнення більшості фосфатних систем до нормальних умов [23].

Принципово важливо, що із уповільненням швидкості зміцнення композиції змінюється співвідношення між кристалічною і аморфною фазами в бік підвищення вмісту аморфної, яка має щільнішу і менш напружену структуру. Найвищі показники міцності досягаються при комбінованому стані продуктів, тобто поєднанні кристалічних і аморфних фаз. Міцність може відрізнятися у два і більше разів.

1.4 Висновки і постановка задач дослідження

Виготовлення сучасних форм і стрижнів в Україні і світі здійснюють з використанням органічних (смоляних) зв'язувальних компонентів. Сьогодні існує декілька різновидів цих матеріалів. Вони мають переваги у швидкості виготовлення форм і стрижнів та можливості автоматизації процесів. З іншого боку, вони не забезпечили значного підвищення якості литва. Дослідження шкідливих викидів на етапі приготування сумішей із синтетичними смолами, виготовлення і зміцнення форм, і особливо під час заливання металом, призвело до заборони у декількох країнах використання цих зв'язувальних матеріалів або компонентів для їх синтезу (в першу чергу фурфуролу).

Актуальним в усьому світі постає питання пошуку нових матеріалів, які відповідають вимогам ливарного виробництва, можуть бути отримані у значних кількостях та є екологічно безпечними.

За попередні декілька років кафедрою ливарного виробництва чорних і кольорових металів КПІ ім. Ігоря Сікорського розроблено ряд неорганічних ЗК, які являють собою солі фосфорних кислот із такими елементами як натрій, калій, алюміній, кремній, цирконій. Новими науковими досягненнями цих робіт є:

- вперше синтезовано фосфатний зв'язувальний компонент при хімічній взаємодії кварцу з ортофосфорною кислотою, досліджено його структуру та властивості. Форми, виготовлені із цим матеріалом, в умовах контакту з рідким металом (чавун, сталь) показали високу хімічну та термічну стійкість;

- вперше досліджено умови взаємодії ортофосфорної кислоти із солями інших неорганічних кислот та в результаті практично реалізовано синтез фосфатних ЗК за цією схемою. Вони також мають комплекс властивостей, необхідних для використання у ливарних формах;

- вперше синтезовано натрій- та калійфосфатні зв'язувальні матеріали як результат прямої взаємодії ортофосфорної кислоти з їхніми неорганічними солями.

Загальним недоліком сумішей являється режим їх зміцнення. Всі вони не є самотвердними, зміцнення відбувається при нагріванні в межах від 150 до 300 °С.

Сучасні досягнення в галузі хімії органічних та неорганічних полімерів дають широкі можливості не тільки для розроблення нових ЗК, а і режимів їх зміцнення. При цьому необхідно досконало вивчити процеси, які відбуваються у складі суміші під час її твердіння. Тільки в такому разі можна впевнено керувати цими процесами та забезпечити стабільність та ефективність процесу виготовлення стрижнів.

Отже, важливими питаннями, які необхідно вирішити, є дослідження та аналіз процесів твердіння сумішей з новими неорганічними ЗК, пошук варіантів холодного зміцнення, а також створення нових ЗК для стрижневих сумішей.

Метою роботи є створення сучасних наукових основ класифікації зв'язувальних матеріалів у ливарному виробництві та розроблення стрижневої суміші з новим неорганічним зв'язувальним компонентом.

Для досягнення цієї мети поставлено наступні задачі дослідження:

1. Проаналізувати існуючу систему класифікації зв'язувальних компонентів за хімічною природою, способами зміцнення і питомою міцністю та розробити рекомендації щодо її уточнення і вдосконалення з урахуванням сучасних науково-технічних досягнень.

2. Дослідити процеси зміцнення раніше створених на кафедрі ливарного виробництва стрижневих сумішей з ортофосфорною кислотою і комбінованими наповнювачами та визначити можливості регулювання процесів їх твердіння.

3. Встановити вплив органічних і неорганічних рідких затверджувачів на динаміку твердіння сумішей із ЗК на основі H_3PO_4 при нормальній температурі та розробити рекомендації щодо оптимальних процесів зміцнення ливарних стрижнів.

4. Дослідити зв'язувальний потенціал алюмінату натрію і встановити можливість його застосування як ЗК у стрижневих сумішах холодного або теплового зміцнення.

5. Визначити властивості стрижневої суміші з алюмінатом натрію, їх залежність від вмісту компонентів та умов зміцнення з використанням методу планування експерименту.

6. Оцінити параметри економічної ефективності наукового дослідження та розробити на його основі стартап-проект.

2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали

Використовували ортофосфорну кислоту марки ОСН12-3 ГОСТ 10678–76, концентрація 85 %, виробництва Китаю. Густина 1670 кг/м³.

Як наповнювач стрижневої суміші використано річковий пісок на основі кварцу (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Характеристика піску на основі кварцу

Пісок	Масова доля глинястої складової, %	Коефіцієнт однорідності, %	Середній розмір зерна, мм	Марка за ГОСТ 2138-91
Дніпровський	0,86	77,0	0,276	ЗК ₅ О ₃ 025

Для створення зв'язувальних компонентів і розчинів використано:

- пилоподібний кварц;
- триполіфосфат натрію Na₅P₃O₁₀;
- сульфат марганцю MnSO₄*5H₂O;
- карбонат натрію Na₂CO₃;
- сульфат алюмінію Al₂(SO₄)₃*18H₂O;
- хлорид калію KCl;
- нітрат алюмінію Al(NO₃)₃*9H₂O;
- сульфат заліза FeSO₄*7H₂O;
- пилоподібний дистен-силіманіт;
- алюмінат натрію NaAlO₂.

Як імовірні затверджувачі використано такі речовини:

- 1 – Тетраетоксилан;
- 2 – О-ксилол;
- 3 – Гексан;
- 4 – 1,4-діоксан;

- 5 – Триацетин;
- 6 – Діацетат етиленгліколю (ДАЕГ) ;
- 7 – Моноацетат етиленгліколю (МАЕГ) ;
- 8 – Етиленгліколь;
- 9 – Діформіат етиленгліколю;
- 10 – Ефір ГАРТ;
- 11 – Концентрат низькомолекулярних кислот;
- 12 – Скипидар;
- 13 – Гідроксихлорид алюмінію;
- 14 – Трилон-Б;
- 15 – Na_2CrO_4 ;
- 16 – Амоній щавлевокислий;
- 17 – Лимонна кислота;
- 18 – Алюмогель;
- 19 – Щавлева кислота;
- 20 – Амоній азотнокислий;
- 21 – Амоній сірчанокислий;
- 22 – Дифеніламін;
- 23 – Бензойна кислота;
- 24 – Амоній лимоннокислий;
- 25 – Амоній фосфорнокислий;
- 26 – Калій щавлевокислий;
- 27 – Фенілендіамін;
- 28 – Малейнова кислота;
- 29 – Карбамід;
- 30 – Пероксид водню.

2.2 Приготування сумішей

У роботі використано два способи приготування сумішей:

- 1) із окремих компонентів;
- 2) із готової зв'язувальної композиції;

Суміші готували в лабораторному змішувачі з вертикальними котками моделі 018М.

За першим способом спочатку змішували сухі компоненти. Після цього додавали у змішувач ортофосфорну кислоту, а далі – воду в необхідній кількості. Загальна тривалість приготування 2...3 хв. Основною метою перемішування є розосередження усіх складових по об'єму суміші; ЗК утворювався згодом (при нагріванні виготовлених зразків).

Другий спосіб введення компонентів у суміш – приготування готової сухої зв'язувальної композиції. Таких суміші було три. Для композицій обов'язковим вихідним матеріалом була ортофосфорна кислота, другим компонентом були триполіфосфат натрію, сульфат марганцю або сульфат алюмінію. Композицію попередньо змішували в лабораторному посуді. Після цього її поміщали в нагрівальну піч, де витримували при температурі 200...250 °С протягом 1 год для здійснення хімічної взаємодії між компонентами. Згодом діставали з печі, охолоджували на повітрі і просіювали через сито із розміром комірки 0,315 мм, після чого використовували як компонент суміші.

Зважування компонентів сумішей проводили на лабораторних терезах 2-го класу моделі ВЛТК-500г-М з механізмом компенсації тари, похибка зважування яких становить ± 500 мг. Зважування піску та інших компонентів, кількість яких у суміші становила 100 г і більше, відбувалося на терезах марки РН10Ц13У, похибка зважування яких становить ± 5 г, мінімальна маса зваженого матеріалу 50 г.

Для визначення властивостей сумішей (міцності при стисканні та обсипаємості) виготовляли циліндричні зразки за ГОСТ 23409.7–78. Зразки

виготовляли ущільненням формувальної суміші в спеціальному роз'ємному оснащенні на лабораторному копрі моделі 030М трьома ударами. Зразки сушили в лабораторній камерній електропечі моделі СНОЛ-1,6.2,5/11-И2.

2.3 Визначення динаміки твердіння

Для встановлення фактів хімічної взаємодії наших сумішей із затверджувачами, а також динаміки твердіння, виготовляли маленькі проби в алунових чашечках Ø 15 мм, висотою ≈ 20 мм. Суміш в оснащенні ущільнювали вручну, після чого вилучали зразок на паперову підставку. З кожної суміші виготовлено по 30 таких зразків (маса одного приблизно 10 г). кількість зразків відповідала кількості затверджувачів.

Хімічні реактиви набирали в мірну бюретку і наносили на поверхню зразка суміші декілька крапель загальним обсягом $0,5 \dots 0,6 \text{ см}^3$. Реактив розподілявся по поверхні зразка, частково поглинаючись всередину, але об'ємного просякання не було. Таким чином була можливість відрізнити динаміку твердіння зони зразка, куди потрапив реактив, і зони, куди він не дістався.

Динаміку взаємодії контролювали голкою Ø 1 мм, обережно протикаючи нею зразок. Дану операцію проводили відразу після нанесення на зразок крапель реактиву, через 15; 30; 45; 60; 120; 180 хв і наступного дня. За допомогою голки легко можна відрізнити поверхневий і об'ємний тип твердіння і зробити висновок про дію потенційного затверджувача.

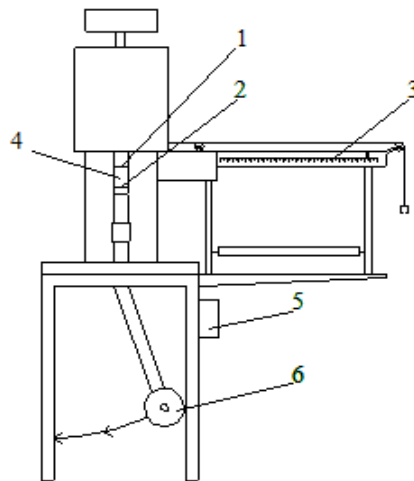
Після проведення першого досліду (взаємодія 30 затверджувачів з 10 сумішами) відібрали проби, які показали відносно позитивні результати, та повторно зробили досліди. При цьому суміш ретельно перемішували з реактивом для розосередження його по всьому об'єму. Робили аналогічні зразки і визначали на них динаміку твердіння.

2.4 Визначення властивостей сумішей

Для усіх сумішей визначали наступні властивості:

- міцність при стисканні, МПа;
- обсипаємість, %.

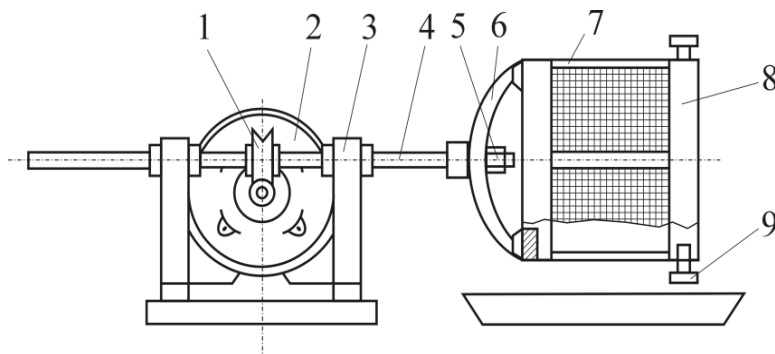
Міцність при стисканні (ГОСТ 23409.7–78) визначали на універсальній установці моделі УС-700 (рис. 2.1), що має межу вимірювання 3,5 МПа.



1 – шток верхній; 2 – шток нижній; 3 – шкала; 4 – зразок; 5 – блок керування; 6 – вантаж

Рисунок 2.1 – Схема установки моделі УС-700 для визначення міцності при стисканні

Обсипаємість визначали за ГОСТ 23409.9–78 на приладі моделі 056 (рис. 2.2).



1 – черв'ячна передача; 2 – електродвигун; 3 – станина; 4 – вал; 5 – гайка; 6 – барабан; 7 – сітка; 8 – кришка; 9 – гвинт

Рисунок 2.2 – Схема приладу моделі 056 для визначення обсипаємість сумішей

2.5 Планування експериментів і оброблення даних

Математичні методи планування експериментів, які отримали значне використання в наукових роботах, обмежуються в більшості випадків одержанням лінійної моделі об'єкта. Це пояснюється ускладненнями при постановці додаткових дослідів, які доповнюють інформацію про об'єкт і дають можливість побудувати нелінійну модель.

Нелінійна (квадратична) модель об'єкта (процесу) може бути отримана і при реалізації повного факторного експерименту. Проте, як було пояснено в роботі [42], в цьому випадку неможливо роздільно оцінити квадратичні ефекти впливу факторів (x_i^2) і тому одержувана модель не являється повною. Неможливість роздільного визначення ефектів пояснюється тим, що в повній квадратичній моделі:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i,j=1}^k b_{ij} x_i x_j, \quad (2.1)$$

де x_i, x_j – значення i -го і j -го фактора відповідно ($i \neq j$);

k – число факторів;

b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} – коефіцієнти регресії.

Кількість коефіцієнтів дорівнює:

$$l = \frac{(k+1)(k+2)}{2}, \quad (2.2)$$

Реалізація матриці повного факторного експерименту на двох рівнях варіювання дозволяє визначити тільки число коефіцієнтів, яке дорівнює числу дослідів, яке завжди буде меншим за l .

Для роздільного визначення усіх нелінійних коефіцієнтів слід отримати додаткову інформацію. Одним із шляхів її отримання є варіювання усіх факторів на трьох рівнях, тобто реалізація матриць типу 3^k . Для економного експериментування з умовою отримання необхідної інформації Дж. Бокс і К. Уїлсон запропонували до планів першого порядку, які використані як ядро,

послідовно добудовувати експериментальні «зіркові» точки, які знаходяться на відстані α_i , яка називається «зірковим плечем» (рис. 2.3). Такі плани називають центральними композиційними (ЦКП).

Кількість дослідів у композиційному плані N_k дорівнює:

$$N_k = N + 2k + n_0, \quad (2.3)$$

де N – число дослідів ядра плану (здебільшого $N = 2^k$);

$2k$ – число зіркових точок;

n_0 – число дослідів у центрі плану.

Число рівнів варіювання кожного фактора в ЦКП дорівнює п'яти ($-\langle, -1, 0, +1, +\rangle$), проте таке планування більш економічне у порівнянні з повним факторним експериментом типу 3^k .

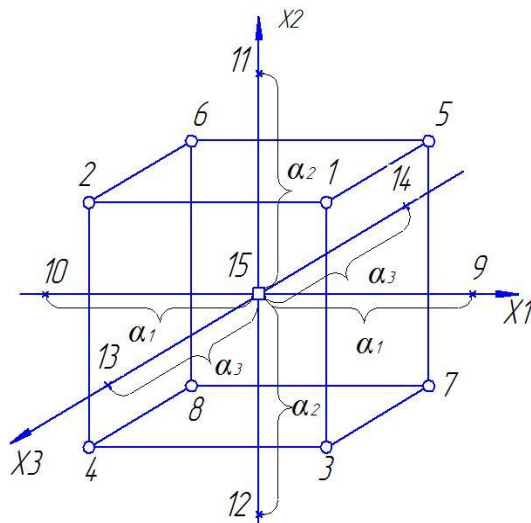


Рисунок 2.3 – Схема центрального композиційного плану експерименту

У роботі використано ортогональний центральний композиційний план (ОЦКП). Матриця для виконання експерименту за цим планом при трьох факторах наведено в табл. 2.3 [43].

Таблиця 2.3 – Матриця ОЦКП експерименту

№ досліджу	x_0	x_1	x_2	x_3	$(x_1^2)'$	$(x_2^2)'$	$(x_3^2)'$	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3
1	+1	+1	+1	+1	+0,37	+0,37	+0,37	+1	+1	+1
2	+1	-1	+1	+1	+0,37	+0,37	+0,37	-1	-1	+1
3	+1	+1	-1	+1	+0,37	+0,37	+0,37	-1	+1	-1
4	+1	-1	-1	+1	+0,37	+0,37	+0,37	+1	-1	-1
5	+1	+1	+1	-1	+0,37	+0,37	+0,37	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	+0,37	+0,37	+0,37	-1	+1	-1
7	+1	+1	-1	-1	+0,37	+0,37	+0,37	-1	-1	+1
8	+1	-1	-1	-1	+0,37	+0,37	+0,37	+1	+1	+1
9	+1	+1,215	0	0	+0,75	-0,73	-0,73	0	0	0
10	+1	-1,215	0	0	+0,75	-0,73	-0,73	0	0	0
11	+1	0	+1,215	0	-0,73	+0,75	-0,73	0	0	0
12	+1	0	-1,215	0	-0,73	+0,75	-0,73	0	0	0
13	+1	0	0	+1,215	-0,73	-0,73	+0,75	0	0	0
14	+1	0	0	-1,215	-0,73	-0,73	+0,75	0	0	0
15	+1	0	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0

Після проведення дослідів, передбачених планом експерименту, проводили оброблення даних, яке полягало у визначенні коефіцієнтів для рівнянь регресії, побудові за отриманими рівняннями графічних залежностей, а також визначенні оптимальних поєднань факторів для досягнення необхідного рівня властивостей.

За критерії оптимізації вибрані максимальне значення міцності при стисканні і мінімальне значення обсіпаємості зразків суміші.

3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЗМІЦНЕННЯ СТРИЖНЕВИХ СУМІШЕЙ

Стрижневі суміші, з якими проведено експериментальну роботу, розроблено на кафедрі ЛВЧКМ та вже перевірено в лабораторних умовах. Всі вони забезпечують високий рівень властивостей, а виливки, отримані з їх використанням, мають належну якість.

Загальним недоліком сумішей являється режим їх зміцнення. Всі вони не є самотвердними, зміцнення відбувається при нагріванні в межах від 150 до 300 °С. Також технологічно нераціональною є тривалість теплового оброблення – від 30 хв для малих стрижнів до 2 і більше годин, якщо стрижень важить 3...5 кг.

Отже, першочерговим завданням є пошук варіантів холодного зміцнення сумішей, а якщо це не дасть результату – дослідження можливостей прискорення процесу теплового зміцнення.

3.1 Характеристика стрижневих сумішей

У роботі використано суміші з неорганічними зв'язувальними компонентами (ЗК), що відносяться до фосфатного класу, але з оригінальними схемами зміцнення. Ці схеми розроблено і досліджено в попередніх роботах кафедри. Їх загальну характеристику представлено у вигляді табл. 3.1. Наповнювач у всіх – Дніпровський річковий пісок $3K_5O_3025$.

Ці суміші принципово відрізняються від раніше відомих вогнетривких формувальних композицій на основі фосфатних ЗК. Вони не містять затверджувача як такого, а їх зміцнення відбувається не самочинно, а при тепловому обробленні внаслідок взаємодії H_3PO_4 з конкретною добавкою (SiO_2 ; Na_2CO_3 ; KCl та іншими). В окремих випадках (суміші №№ 1 і 9) у цій взаємодії бере участь вогнетривкий наповнювач.

Склад сумішей наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.1 – Загальна характеристика стрижневих сумішей

№ суміші	Складові компоненти, які утворюють зв'язувальну систему	$T_{\text{зміц.}}, ^\circ\text{C}$	ЗК у готовій суміші	Рік розроблення	Додаткова інформація
1	2	3	4	5	6
1	Пилоподібний кварц + H_3PO_4	300	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{SiP}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ (пірофосфат кремнію)	2004	ЗК утворюється під час теплового зміцнення суміші
2	Триполіфосфат натрію $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{H}_3\text{PO}_4$	150	$2\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (пірофосфат натрію)	2012	Попередньо змішують $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ з H_3PO_4 і витримують при 150°C . Готовий сухий продукт додають у суміш
3	Сульфат марганцю $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	150	Не встановлено	2017	Попередньо змішують $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з H_3PO_4 і витримують при 150°C . Готовий сухий продукт додають у суміш
4	Карбонат натрію $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$	150	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 (\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{NaH}_2\text{PO}_4) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (суміш фосфатів натрію)	2014	ЗК утворюється під час теплового зміцнення суміші
5	Сульфат алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	200	За складною схемою з утворенням: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16,5\text{H}_2\text{O}$ -сульфат Al $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ -фосфат Al	2015	Попередньо змішують $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ з H_3PO_4 і витримують при 150°C . Готовий сухий продукт додають у суміш
6	Хлорид калію $\text{KCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$	250	$\text{KCl} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$ Не підтверджено	2014	ЗК утворюється під час теплового зміцнення суміші
7	Нітрат алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	200	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{AlPO}_4 + 3\text{N}_2\text{O}_5 + 21\text{H}_2\text{O}$ (фосфат алюмінію)	2015	ЗК утворюється під час теплового зміцнення суміші
8	Сульфат заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	200	Не встановлено	2017	ЗК утворюється під час теплового зміцнення суміші
9	Дистен-силіманіт + H_3PO_4	300	$\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (аморфний фосфат алюмінію)	2015	ЗК утворюється під час теплового зміцнення суміші
10	Алюмінат натрію NaAlO_2	200	NaAlO_2	досл. вперше	Зміцнення внаслідок коагуляції (утворення гелю) алюмінату натрію

Таблиця 3.2 – Склад стрижневих сумішей

№ суміші	Компоненти, мас. ч. на 100 мас. ч. кварцового піску					
	H ₃ PO ₄	кварц пилопо- дібний	NaAlO ₂	зв'язувальна композиція	зв'язувальний розчин	H ₂ O
1	3	5	-	-	-	-
2	-	-	-	5 (5 мас. ч. Na ₅ P ₃ O ₁₀ + 1 мас. ч. H ₃ PO ₄)	-	5
3	-	-	-	5 (5 мас. ч. MnSO ₄ ·5H ₂ O + 1 мас. ч. H ₃ PO ₄)	-	5
4	-	-	-	-	5 (3 мас. ч. Na ₂ CO ₃ + 7 мас. ч. H ₃ PO ₄)	-
5	-	-	-	5 10 мас. ч. Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O + 1 мас. ч. H ₃ PO ₄	-	5
6	-	-	-	-	5 (3 мас. ч. KCl + 7 мас. ч. H ₃ PO ₄)	-
7	-	-	-	-	5 (1 мас. ч. Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + 9 мас. ч. H ₃ PO ₄)	-
8	-	-	-	-	5 (3 мас. ч. FeSO ₄ ·7H ₂ O + 7 мас. ч. H ₃ PO ₄)	-
9	-	-	-	-	5 (3 мас. ч. дистен- силіманіту Al ₂ SiO ₅ + 7 мас. ч. H ₃ PO ₄)	-
10	-	-	5*	-	-	-

Примітка: Використано водний розчин NaAlO₂ з каустичним модулем 1,0.

Суміші, вибрані для експериментів, можна розділити на три групи:

1) Суміші, які містять H₃PO₄ у вільному стані: №1; №4; №6; №7; №8; №9. Хоча разом з кислотою до складу сумішей входять інші компоненти, вони при нормальних умовах з нею не взаємодіють. При дослідженні дії хімічних затверджувачів слід очікувати, що ці суміші будуть поводити себе за схожим сценарієм.

2) Суміші із зв'язувальними композиціями: №2; №3; №5. Тут вільної H₃PO₄ немає, вже відбулися певні хімічні процеси її взаємодії з неорганічними солями металів. Наприклад, суміш №2 є умовно самотвердною: тобто

стандартний зразок із неї повністю твердне за три і більше діб (залежно від температури і вологості у лабораторії). Від цієї групи сумішей очікуємо позитивних результатів з точки зору холодному зміцненню.

3) Суміш з алюмінатом натрію. Цей ЗК відомий досить давно, але знову ж не є холоднотвердним. За хімічною природою схожий на рідке скло $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, тому що його формулу можна представити як $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$. Процес зміцнення, згідно сучасних наукових уявлень, також схожий – утворення гелю. Тому очікуємо, що для цієї суміші ефективними можуть стати затверджувачі, які застосовують для рідкого скла.

3.2 Характеристика затверджувачів

Як можливі затверджувачі розглядаються різні органічні та неорганічні речовини, які здатні забезпечити зміцнення суміші при нормальних умовах.

Теоретично це може бути зумовлено одним із наступних процесів:

- затверджувач вступить у хімічну взаємодію з H_3PO_4 або іншим компонентом суміші, утворивши твердий і міцний продукт;
- затверджувач виступить як каталізатор реакції H_3PO_4 з іншими компонентами суміші, що дозволить зміцнити суміш не при 150...300 °С, а при нормальних умовах;
- затверджувач прореагує із зв'язувальним компонентом (це стосується сумішей №№ 2, 3, 5), що призведе до холодного зміцнення.

Використано наступні реактиви:

1. Тетраетоксилан (етилсилікат) – органічна прозора рідина без кольору. Використовується як ЗК для лиття за моделями, що витоплюються (ЛВМ), проявляє зв'язувальну здатність у результаті гідролізу. На рис. 3.1 зображено його формулу.

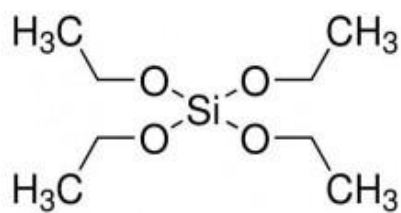


Рисунок 3.1 – Структурна формула тетраетоксилану

2. О-ксилол – Органічний розчинник, формулу якого показано на рис. 3.2. Рідина прозора без кольору з різким запахом. Інша хімічна назва 1,2-диметилбензол.

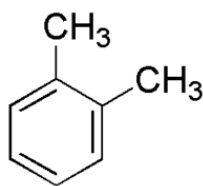


Рисунок 3.2 – Структурна формула О-ксилолу

3. Гексан – органічний розчинник, формулу якого показано на рис. 3.3. Рідина прозора без кольору з різким запахом.

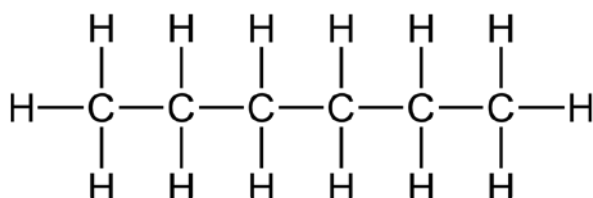


Рисунок 3.3 – Структурна формула гексану

4. 1,4-діоксан – органічний розчинник. Рідина прозора без кольору з різким запахом.

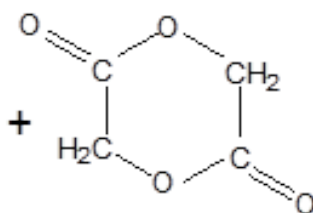


Рисунок 3.4 – Структурна формула 1,4-діоксану

5. Триацетин – прозора жовтувата рідина з незначним запахом. Використовується як затверджувач сумішей із рідким склом.

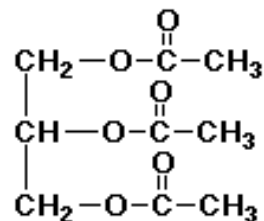


Рисунок 3.5 – Структурна формула триацетину

6. Діацетат етиленгліколю – прозора рідина без кольору з незначним запахом. Використовується як затверджувач сумішей із рідким склом.

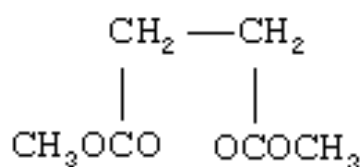


Рисунок 3.6 – Структурна формула діацетату етиленгліколю

7. Моноацетат етиленгліколю – темно-жовта в'язка рідина з незначним запахом. Використовується як затверджувач сумішей із рідким склом.

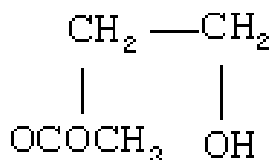


Рисунок 3.7 – Структурна формула моноацетату етиленгліколю

8. Етиленгліколь – прозора органічна рідина без кольору, з незначним запахом. Основа для синтезу затверджувачів сумішей з рідким склом.

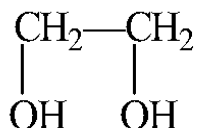


Рисунок 3.8 – Структурна формула етиленгліколю

9. Диформіат етиленгліколю – прозора органічна рідина без кольору, з незначним запахом.

10. Ефір «ГАРТ» – суміш ефірів № 5...7 – комплексний затверджувач для сумішей з рідким склом. Прозора жовтувата рідина з незначним запахом.

11. Концентрат низькомолекулярних кислот C1...C6 – суміш концентрованих органічних кислот. Жовта прозора рідина з дуже різким запахом.

12. Скипидар – біла в'язка прозора рідина з сильним запахом. Його використання відоме як розчинник для полістиролу або пінополістиролу, з метою отримання органічного ЗК – розчину полістиролу в скипидарі. Як затверджувач не використовувався.

13. Гідроксихлорид алюмінію. $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ – сіро-біла кристалічна тверда речовина. Відомий як затверджувач сумішей з рідким склом, а також частково і сам має зв'язувальну здатність. Для експериментів приготували 20%-й розчин гідроксихлориду алюмінію у воді.

14. Трилон-Б (5%-й водний розчин) – прозора біла рідина. Індикатор. Але оскільки це органічна сіль натрію, то теоретично можлива хімічна взаємодія з компонентами суміші.

15. Хромат натрію Na_2CrO_4 – прозора жовта рідина (водний розчин). Орієнтовно, може використовуватись як затверджувач суміші з ЛСТ.

16. Амоній щавлевокислий – білі дрібні кристали. Використано у вигляді водного розчину.

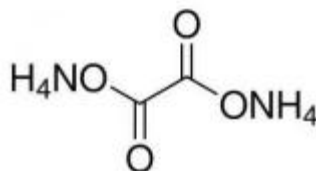


Рисунок 3.9 – Структурна формула щавлевокислого амонію

17. Лимонна кислота – білі дрібні кристали. Застосовано у вигляді 20%-го водного розчину.

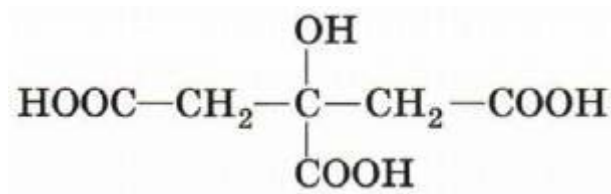


Рисунок 3.10 – Структурна формула лимонної кислоти

18. Алюмогель – дрібні білі пластівці, щільність яких є дуже малою. Застосовано у вигляді 10%-го водного розчину.

19. Щавлева кислота – біла кристалічна речовина. Виявилась нерозчинною або погано розчинною у воді. Застосовано у вигляді 10%-го розчину в етиловому спирті.

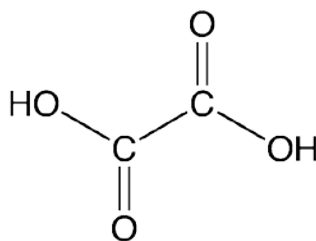


Рисунок 3.11 – Структурна формула щавлевої кислоти

20. Нітрат амонію – біла кристалічна речовина NH_4NO_3 . Застосовано у вигляді 20%-го водного розчину.

21. Амоній сірчаноокислий $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – біла кристалічна речовина. Застосовано у вигляді 20%-го водного розчину.

22. Дифеніламін – біло-сіра кристалічна речовина, нерозчинна або малорозчинна у воді. Розчинність у спирті також погана, але застосовано як 10%-й розчин у спирті.

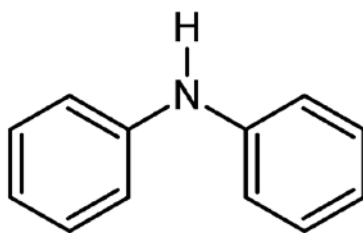


Рисунок 3.12 – Структурна формула дифеніламіну

23. Бензойна кислота – біла кристалічна речовина. Нерозчинна або малорозчинна у воді. Застосовано як 20%-й розчин в етиловому спирті.

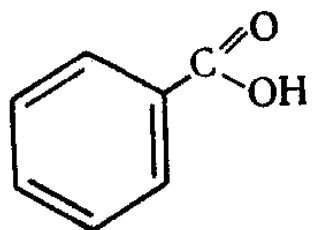


Рисунок 3.13 – Структурна формула бензойної кислоти

24. Амоній лимоннокислий – біла кристалічна речовина. Використано як 20%-й водний розчин.

25. Фосфат амонію $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ – біла тверда кристалічна речовина. Застосовано як 20%-й водний розчин.

26. Калій щавлевокислий – біла кристалічна речовина. Застосовано як 20%-й розчин.

27. Фенілендіамін – чорна кристалічна (порошкова) речовина, нерозчинна у воді, малорозчинна у спирті. Застосовано як 20%-й спиртовий розчин.

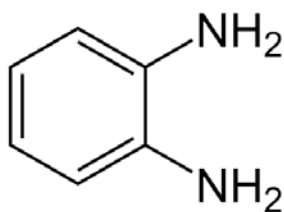


Рисунок 3.14 – Структурна формула фенілендіаміну

28. Малейнова кислота – біла кристалічна речовина. Застосовано як 20%-й водний розчин.

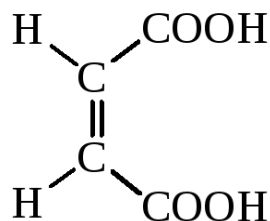


Рисунок 3.15 – Структурна формула малейнової кислоти

29. Карбамід (мочевина) – жовтувато-біла кристалічна речовина. Застосовано як 20%-й водний розчин.

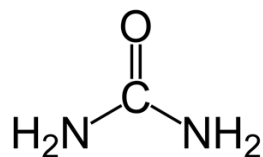


Рисунок 3.16 – Структурна формула карбаміду

30. Пероксид водню H_2O_2 – біла прозора рідина (водний розчин). Відоме обмежене використання як каталізатор зміцнення сумішей з синтетичними смолами.

Усі ці речовини розділимо на декілька груп:

1) Ефіри (№№5...10) – очікуємо на ефективну взаємодію із NaAlO_2 , оскільки за хімічною природою він близький до рідкого скла (суміш №10).

2) Органічні кислоти (№№ 11, 17, 19, 23, 28) – можливе утворення солей цих кислот спочатку із добавкою суміші, а потім утворення фосфату. Наприклад, для суміші №6: утворення органічної солі калію, а далі її реакція з H_3PO_4 з утворенням фосфату калію.

3) Органічні солі (№№ 14, 26) – можлива пряма взаємодія з H_3PO_4 .

4) Солі амонію (№№ 16, 20, 21, 24, 25) – водорозчинні солі. Теоретично можуть (крім №25) взаємодіяти з H_3PO_4 , утворюючи фосфати.

5) Органічні розчинники (№№ 2, 3, 4, 12) – можуть прискорити видалення вологи із сумішей і цим самим призвести до зміцнення (суміші №№ 2, 3, 5).

6) Матеріали аміної групи (№№ 22, 27, 29) – призначені для сумішей із синтетичними смолами, тут їх можливості невідомі.

7) Інші матеріали (кожен із них індивідуальний). По кожній позиції взаємодію з нашими сумішами треба аналізувати окремо.

3.3 Дослідження якісного впливу затверджувачів на стрижневі суміші

В експерименті використано всі 10 сумішей (табл. 3.1, 3.2) і 30 хімічних реагентів, описаних вище. Методику проведення цього експерименту викладено у п. 2.3. Загальні спостереження і результати представлено у вигляді табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Вплив хімічних реагентів на процеси твердіння експериментальних сумішей

№ затв.	Назва затверджувача	Час після додавання затверджувача, хв.	Індекс стрижневої суміші за табл. 3.1, 3.2									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Тетраетоксисилан	15	поверхнева кірочка	-	-	-	-	поверхня	поверхня	поверхня	поверхнева кірочка	-
		30	поверхня	-	-		-	без змін	без змін	без змін	поверхня	-
		45	без змін	-	-		-	без змін	без змін	без змін	без змін	-
		60	без змін	-	-		-	без змін	без змін	без змін	без змін	!
		120	без змін	поверхня	-		-	без змін	без змін	без змін	без змін	поверхня
		180	без змін	без змін	-		поверхня	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін
		1 день	затвердів	затвердів	затвердів		затвердів	без змін	без змін	без змін	без змін	затвердів
2	О-ксилол	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		30		!	-		-					-
		45		-	-		-					-
		60		-	-		-					-
		120		поверхнева кірочка	-		поверхнева кірочка					-
		180		без змін	-		без змін					-
		1 день		без змін	затвердів		затвердів					затвердів
3	Гексан	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		30		-	-		-					-
		45		!	-		-					-
		60		-	-		-					-
		120		поверхнева кірочка	поверхнева кірочка		поверхнева кірочка					-
		180		без змін	без змін		без змін					-
		1 день		затвердів	затвердів		затвердів					затвердів
4	1,4-діоксан	15	-	!	-	-	-	-	-	-	-	-
		30	-	-	-		-					-
		45	-	-	-		-					-
		60	-	-	-		-					-
		120	-	поверхнева кірочка	поверхнева кірочка		-					поверхнева кірочка
		180	-	без змін	без змін		поверхня					без змін
		1 день	поверхня	затвердів	затвердів		затвердів					затвердів

Продовження табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5	Триацетин	15	-	!	-	-	!	-	-	-	-	-
		30		-	-		-					-
		45		-	-		-					-
		60		-	-		-					-
		120		поверхня	-		поверхнева кірочка					-
		180		без змін	-		поверхня					поверхнева кірочка
		1 день		затвердів	поверхня		без змін					затвердів
6	Діацетат етилен-гліколю	15	-	!	-	-	!	-	-	-	-	-
		30		!	-		!					-
		45		поверхнева кірочка	-		поверхнева кірочка					-
		60		без змін	-		без змін					-
		120		без змін	-		без змін					-
		180		без змін	-		без змін					-
		1 день		затвердів	висох		висох					затвердів
7	Моноацетат етилен-гліколю	15	-	!	-	-	поверхня	-	-	-	-	-
		30		поверхня	-		без змін					-
		45		без змін	-		без змін					-
		60		без змін	-		без змін					-
		120		без змін	-		без змін					-
		180		без змін	-		без змін					-
		1 день		затвердів	поверхня		без змін					поверхня
8	Етилен-гліколь	15	-	поверхня	!	!	!	-	-	-	-	-
		30		без змін	-	-	-					-
		45		без змін	-	-	-					-
		60		без змін	-	-	-					-
		120		без змін	-	-	-					-
		180		без змін	-	-	-					-
		1 день		без змін	-	-	-					поверхня
9	Діацетат етилен-гліколю	15	-	!	!	-	!	-	-	-	-	!
		30		поверхня	-		поверхнева кірочка					-
		45		без змін	-		без змін					-
		60		без змін	-		без змін					-
		120		без змін	-		без змін					-
		180		без змін	-		без змін					-
		1 день		затвердів	поверхня		поверхня					-

Продовження табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
10	Ефір «ГАРТ»	15	-	!	!	-	!	-	-	-	-	!
		30		поверхня	-		поверхнева кірочка					поверхнева кірочка
		45		без змін	-		без змін					без змін
		60		без змін	-		без змін					без змін
		120		без змін	-		без змін					поверхня
		180		без змін	-		без змін					поверхня
		1 день		затвердів	-		без змін					затвердів
11	Концентрат низькомоле- кулярних кислот	15	-	-	-	-	поверхнева кірочка	-	-	!	-	-
		30		-			без змін			поверхнева кірочка		-
		45		-			без змін			без змін		-
		60		-			без змін			без змін		-
		120		-			без змін			-		-
		180		-			без змін			-		!
		1 день		поверхня			затвердів			-		-
12	Скипидар	15	-	!	-	-	-	-	-	-	-	-
		30		!								-
		45		!								-
		60		!								-
		120		поверхнева кірочка								-
		180		без змін								-
		1 день		затвердів								затвердів
13	Гідрокси- хлорид алюмінію	15	-	!	-	-	!	-	-	-	-	-
		30		!		-	!					-
		45		!		-	!					-
		60		!		-	!					-
		120		!		-	!					-
		180		!		-	!					-
		1 день		затвердів		поверхня	затвердів					затвердів
14	Трилон-Б	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		30		-	-		-					-
		45		-	-		-					-
		60		-	-		-					-
		120		-	-		-					-
		180		-	-		-					-
		1 день		поверхня	поверхнева кірочка		затвердів					затвердів

Продовження табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
15	Na ₂ CrO ₄	15	-	-	!	-	!	-	-	!	-	-
		30			поверхнева кірочка		поверхнева кірочка			поверхнева кірочка		
		45			без змін		без змін			без змін		
		60			без змін		без змін			без змін		
		120			без змін		без змін			без змін		
		180			без змін		без змін			без змін		
		1 день			без змін		без змін			без змін		
16	Амоній шавлево-кислий	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		30		-			-					-
		45		-			-					-
		60		!			-					-
		120		!			!					-
		180		-			-					-
		1 день		-			затвердів					затвердів
17	Лимонна кислота	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		30					-			-		-
		45					-			-		-
		60					-			-		-
		120					-			-		-
		180					-			-		-
		1 день					поверхня			поверхнева кірочка		затвердів
18	Алюмогель	15...180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		1 день										
19	Щавлева кислота	15	-	!	!	-	!	-	-	-	-	!
		30		-	-		поверхнева кірочка					поверхнева кірочка
		45		поверхня	-		без змін					без змін
		60		без змін	-		без змін					без змін
		120		без змін	-		без змін					без змін
		180		без змін	-		без змін					без змін
		1 день		затвердів	-		затвердів					затвердів
20	Амоній азотно-кислий	15	-	-	!	-	-	-	-	-	-	!
		30		-	!		-			-		!
		45		!	!		поверхня			-		-
		60		-	!		без змін			-		-
		120		-	-		-			-		-
		180		-	-		-			-		-
		1 день		-	-		-			поверхня		затвердів

Продовження табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
21	Амоній сірчано-кислий	15...180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		1 день										
22	Дифеніл-амін	15	-	!	-	-	!	-	-	-	-	-
		30	-	поверхнева кірочка			-					-
		45	-	без змін			-					-
		60	-	поверхня			-					!
		120	!	без змін			-					поверхня
		180	-	без змін			поверхня					без змін
		1 день	-	затвердів			затвердів					без змін
23	Бензойна кислота	15	!	!	-	-	!	!	-	!	!	!
		30	!	!	!	-	!	!	!	!	!	!
		45	!	!	!	!	!	!	-	!	!	!
		60	!	-	-	-	-	поверхня	-	-	-	!
		120	поверхня	поверхня	-	-	поверхня	-	-	поверхня	поверхня	поверхня
		180	без змін	без змін	-	-	без змін	-	-	без змін	без змін	без змін
		1 день	без змін	затвердів	-	-	без змін	-	-	без змін	без змін	без змін
24	Амоній лимонно-кислий	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		30	-		-		-			-		-
		45	-		-		-			-		-
		60	-		-		-			-		-
		120	-		-		-			-		-
		180	-		-		-			-		-
		1 день	поверхня		затвердів		затвердів			поверхня		затвердів
25	Амоній фосфорно-кислий	15	-	-	!	-	поверхня	-	-	!	-	!
		30			поверхня	-	без змін			!		!
		45			без змін	-	без змін			-		!
		60			без змін	-	без змін			-		!
		120			без змін	-	без змін			-		!
		180			без змін	-	без змін			-		-
		1 день			затвердів	затвердів	без змін			поверхня		-
26	Калій щавлево-кислий	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		30			-		-			-		
		45			-		-			-		
		60			-		-			-		
		120			-		-			-		
		180			-		-			-		
		1 день			затвердів		затвердів			поверхня		

Закінчення табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
27	Фенілен-діамін	15	поверхня	поверхня	поверхня	поверхня	поверхня	поверхня	поверхня	поверхня	поверхня	-
		30	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	-
		45	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	-
		60	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	!
		120	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	поверхня
		180	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін
		1 день	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін
28	Малеїнова кислота	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		30					-					
		45					-					
		60					-					
		120					-					
		180					-					
		1 день					затвердів					
29	Карбамід	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		30									-	
		45									-	
		60									-	
		120									-	
		180									-	
		1 день									поверхнева кірочка	
30	Пероксид водню	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		30		-			-					-
		45		-			-					-
		60		-			-					!
		120		-			-					поверхня
		180		-			-					без змін
		1 день		поверхня			затвердів					затвердів

Примітки: 1. У таблиці прийнято наступні умовні позначення: **!** – помічено початок взаємодії реактиву з сумішшю, але твердіння не спостерігається; **поверхнева кірочка** – утворення тонкої частково або повністю затверділої кірки на поверхні проби; **поверхня** – явне затвердіння поверхні проби, в той час як решта її частина залишається сирою; **затвердів** – об'ємне затвердіння зразка.

2. Кольоровою заливкою відмічено ті проби, в яких досягнуто відносно позитивний результат (повне або часткове твердіння).

Проведемо аналіз дії кожного затверджувача на експериментальні суміші.

1. Етилсилікат. Із сумішами №№ 1, 6, 7, 8, 9 відчутно починає взаємодію з перших хвилин. На 15 і 30 хв спостерігається затвердіння по усій зоні розповсюдження реагента. Після 60 хв змін не відбувається, процес завершився за першу годину. З сумішами №№ 2 і 5 поверхнєве твердіння починається через 120 або 180 хв, так само як із сумішшю 10. На перший день жодної взаємодії не помічено у сумішах №№ 3 і 4.

У сумішах №№ 1, 6, 7, 8, 9 є кислота H_3PO_4 у вільному стані. Не слід забувати також, що етилсилікат сам по собі є ЗК. Очевидно, тут кислота призвела до гідролізу та коагуляції етилсилікату, чим і визвано твердіння. Малоймовірним є утворення фосфатів, а тому добавки пилоподібного кварцу, дистен-силіманіту, КСІ та інших виглядають зайвими. За загальною динамікою зміцнення проб ймовірно, що у процесі беруть участь виключно етилсилікат і кислота. Можливо, додавання води або зниження концентрації кислоти посилить процес гідролізу і зможе підвищити міцність.

Проби №№ 2, 3, 5 повністю затверділи на наступний день, але тут залишається невідомою роль етилсилікату, бо ці суміші і так мають схильність до дуже повільного твердіння.

Проба №10 затверділа на наступний день, але має дуже крихку консистенцію.

Ніяк себе не проявила проба № 4. Тут H_3PO_4 , очевидно, частково прореагувала з Na_2CO_3 , і утворені фосфати інертні до етилсилікату.

Отже, для подальшої перевірки цього затверджувача вибрано суміші №№ 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10.

2. О-ксилол. Як органічна досить малоактивна речовина він не прореагував з усіма пробами, які містять H_3PO_4 .

Із пробами №№ 2, 3, 5 через 120 або 180 хв помічено поверхнєве твердіння. На наступний день ці три проби затверділи повністю. Проба №10 також затверділа повністю на наступний день, але протягом першого дня активності не проявляла.

Твердіння сумішей №№ 2, 3, 5, ймовірно, пов'язано із видаленням води, яке призводить до зміцнення плівок ЗК, а в суміші №10 має відбутися коагуляція, яка теж спонукається видаленням води. Очевидно, О-ксилол як органічна речовина прискорює видалення води і тим самим зміцнення, але воно є все одно дуже повільним.

Тому О-ксилол не дав позитивних результатів і з подальших експериментів усунений.

3. Гексан. За хімічною природою – органічний розчинник. Ймовірна його дія аналогічна попередньому: проби №№ 2, 3, 5 почали поверхнєве твердіння через 120 і 180 хв, усі вони і проба №10 затверділи на наступний день. Із сумішами №№ 2, 3, 5 ряд інших реактивів дали кращі результати, а з сумішшю №10 через візуально високу міцність проби гексан потрібно перевірити повторно.

4. 1,4-діоксан. Аналогічно розчинникам 2 і 3 – з пробами №№ 2, 3, 5, 10 твердіння лише поверхнєве через 120 і 180 хв, на наступний день остаточне твердіння. Через неприємний запах і відносно меншу поширеність цей реактив надалі в експериментах не використовували.

5. Триацетин. Не проявив активності у пробах, де наявна H_3PO_4 . Тому робимо висновок про відсутність хімічної взаємодії його з кислотою. З пробами №№ 2 і 5 через 15 хв почала утворюватись плівка на поверхні, але надалі процес йшов дуже повільно або припинився. Поверхнєве твердіння цих проб, а також №10, спостерігається через 120 і 180 хв. На наступний день ці проби об'ємно затверділи, а №3 – тільки поверхнєво. Тому для повторної перевірки залишено проби №2, 3 і 10.

6. Діацетат етиленгліколю. З пробами №№ 2 і 5 починає взаємодію через 15 хв, але динаміка через 30, 45 і т. д., в т.ч. через 180 хв показує лише поверхнєве твердіння. Зразки на наступний день затверділи повністю, а зразки №№ 3 і 10 – просто висохли (твердіння з утворенням розсипчастої маси). Очевидно, цей реактив прискорює видалення води, але не вносить хімічних

перетворень у дослідні системи. Усе ж проби №№2 і 5 були вибрані для повторної перевірки.

7. Моноацетат етиленгліколю. Починає взаємодіяти з пробами №№ 2 і 5 відразу, а з пробєю №3 через 15 хв. Остаточне об'ємне твердіння відбувається тільки на наступний день для проб №№ 2, 5, 10, а для №3 – тільки поверхнєве.

Цей реактив – досить в'язка рідина, і в початкові моменти взаємодія, яка відбувається – насправді це підвищення в'язкості в тих зонах суміші, куди потрапив реактив. Повільна динаміка подальшого твердіння свідчить про відсутність ефективних хімічних перетворень.

Для подальшої перевірки вибрано суміші №№ 2, 5, 10.

8. Етиленгліколь. Спостерігається поверхнєве твердіння, починаючи з 15 і 30 хв, для проб №№ 2, 3 і 5, але динаміка небагато повільніша, ніж з реактивами 5, 6, 7. На наступний день проби №№ 2, 3, 5 і 10 лише поверхнєво затверділи. Отже, цей затверджувач має тільки негативну дію, тому що самі собою ці суміші тверднуть (висихають) швидше. Тому з подальших експериментів етиленгліколь усунуто.

9. Диформіат етиленгліколю. Помічено певну взаємодію у пробах №№ 2, 3, 5, 10, починаючи з 15 хв. Але до 120 і 180 хв – лише поверхнєве твердіння, і на наступний день затверділа лише проба №2, саме з нею необхідно провести ще один експеримент.

10. Ефір «ГАРТ». Певні процеси, починаючи з 15 хв, відмічено у пробах №№ 2, 5 і 10. Проба №5 на наступний день остаточно не затверділа, в той час як проби №№ 2 і 10 – затверділи. З ними експерименти продовжено.

11. Концентрат низькомолекулярних кислот. Помічено взаємодію з пробами №№ 2, 5, 8, починаючи з 15 хв. Особливо цікаво, що відбулося у пробі №8 – до 60 хв чітко спостерігалось поверхнєве твердіння, а з 120 хв – ефект зник. Очевидно, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, який входить до складу суміші, утворив деякі органічні солі з цими кислотами, які згодом під дією H_3PO_4 поступово розпались, і в результаті зв'язувальний продукт не утворився.

Проби №№ 2, 5 затверділи на наступний день, але міцність їх дуже низька. Через неприємний різкий запах і малу ефективність реактиву його прибрано з подальших експериментів.

12. Скипидар. Відмічено взаємодію в пробах №№ 2 і 5, починаючи з 15 хв, яка повільно трансформувалась у поверхнєве твердіння через 180 хв і слабке затвердіння на наступний день. На наступний день затверділа також і проба №10, але візуальна її міцність незначна.

Реактив з подальших експериментів усунено.

13. Гідроксихлорид алюмінію. Із пробою №3 взаємодія починається з 15 хв, з пробою № 5 – з 45 хв, обидві вони затверділи на наступний день, причому мають досить велику візуальну міцність.

Проба № 4 затверділа на наступний день на поверхні – там, куди потрапив реактив, але міцність цієї зони досить велика.

У випадку цього реактиву можливі два варіанти. Перший – зміцнення фосфатів натрію у сумішах №№ 2 і 4, та фосфосульфату алюмінію у №5. Другий – це зміцнення власне $Al_2(OH)_5Cl$ під дією названих фосфатів. Це необхідно перевірити.

Суміш №10 затверділа на наступний день, але зразок дуже слабкий, тому гідроксихлорид не є затверджувачем суміші з $NaAlO_2$, на відміну від сумішей з рідким склом.

Для подальших досліджень відібрано проби №№ 2, 4, 5.

14. Трилон-Б. Як затверджувач його розглядати важко. Крім того, використано його малоконцентрований 5%-й водний розчин, який додав води у кожную пробу, і це спричинило сповільнення їх твердіння. Ніяких процесів на перший день у сумішах не помічено, але на наступний день затверділи проби №№ 2, 3, 5, 10. Знову можна говорити про їх самовільне твердіння, при цьому №№ 2 і 3 – тільки поверхнєве, але 5 проба має відчутно високу міцність. Виходячи з цього, суміш №5 з цим реактивом перевірили згодом повторно.

15. Na_2CrO_4 . Речовина досить небажана з точки зору екологічних вимог (токсичність). Тому може бути позитивно оцінена виключно у випадку

швидкого і міцного затвердіння однієї з проб. Швидка, але малоефективна взаємодія вже з перших хвилин відбувається з пробами №№ 3, 5 і 8. Очевидно, певні реакції відбулись швидко, але продукти реакції зв'язувальною здатністю не наділені. Проба №2 активності тут не проявила, оскільки фосфат натрію, який у ній міститься, дійсно не має реагувати з Na_2CrO_4 .

Остаточного твердіння на наступний день не сталося: усі зони зразків, де проявив діяльність реактив, залишились досить крихкими. Позитивних результатів немає, і реактив з подальших експериментів усунено.

16. Амоній щавлевокислий.

Використано як готовий водний розчин малої концентрації, який також вносить додаткову воду в суміші. Деякі процеси помічено у пробах №№ 2 і 5, починаючи з 120 хв, але ймовірно, це їх самочинне твердіння. На другий день проби №№ 5 і 10 остаточно затверділи, але відчутного ефекту від цього реактиву немає.

17. Лимонна кислота. Протягом усього першого дня жодних процесів у пробах не відбулося. На другий день міцно затверділи проби №№ 5 і 10, поверхнева кірочка утворилась на пробі №8. Це можна пояснити проявом зв'язувальних властивостей $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ під дією лимонної кислоти. Але процес твердіння надто повільний.

Остаточно перевірити необхідно тільки твердіння сумішей №№ 5 і 10.

18. Алюмогель. Слід відзначити, що він став найбільш невдалим з усіх реактивів. З водою він утворив не розчин, а скоріш суспензію, до того ж вона є білою і непрозорою. При потраплянні на поверхню проб ніякого проникнення в пори суміші цієї суспензії не було, а отже і взаємодія була неможливою.

Жодних результатів немає, реактив усунено.

19. Щавлева кислота. Початок взаємодії з пробами №№ 2, 5, 10 досить інтенсивний. Після 60 хв утворена на поверхнях зразків кірка розм'якшилась, після цього особливих змін не було.

На наступний день – відчутне затвердіння проб №№ 2 і 10, у №5 візуальна міцність низька.

Тут слід звернути увагу не тільки на щавлеву кислоту, а й на етиловий спирт в якому її було розчинено і який також міг вплинути на динаміку твердіння.

Перевірку цього реактиву продовжили із сумішами №№ 2 і 10.

20. Нітрат амонію. Солі амонію часто використовують як регулятори твердіння цементних та рідкоскляних сумішей. У нашому експерименті певні процеси відбувалися у складі проб №№ 2, 3, 5, 10: з 15 хв почалося поверхневе твердіння, але з 60 хв зразки знову розм'якшилися. Остаточне об'ємне твердіння на наступний день досягнуто лише у пробі №10, проба №8 затверділа поверхнево.

Через повільне твердіння і низьку міцність затверділих зон цей реактив також визнано неефективним.

21. Амоній сірчаноокислий. Ніяких взаємодій не відбулося ні в день змішування, ні на наступний день. Жоден зразок не затвердів навіть поверхнево, а це свідчить про те, що цей реактив є ефективним сповільнювачем твердіння.

Як сіль сильної кислоти, він не міг вступити у взаємодію з H_3PO_4 або із фосфатами, власної зв'язувальної здатності не має, а також сприяє утриманню вологи в суміші, що не дає їй твердіти.

Реактив усунено з подальших експериментів.

22. Дифеніламін. Утворив з етиловим спиртом не розчин, а суспензію. Ця суспензія почала взаємодіяти з пробою №2 через 30 хв, з пробами №№ 5 і 10 – через 120 хв. Процес йшов до утворення слабкої поверхневої кірочки.

Остаточні затверділи проби №№ 2 і 5 (на наступний день), а також № 10 (але вона крихка). В наступний етап експериментів вибрано суміші №№ 2 і 5.

23. Бензойна кислота. Цей реактив проявив високу активність до усіх сумішей. Проби №№ 2, 5, 8, 9, 10 почали поверхнево твердіти на 15 хв, проби №№ 1, 3, 6, 7 – через 30 хв, проба №4 – через 45 хв. Згодом у деяких зразках процес твердіння продовжився, а в деяких – навпаки, суміш розм'якшилась.

У пробі №1 все так і завершилось лише поверхневим твердінням на наступний день.

Проба №2, починаючи з 15 хв, почала поверхнево твердіти, майже без змін цей процес йшов до 180 хв, остаточне затвердіння сталося на другий день. Міцність висока.

Проба №3 після 60 хв знову розм'якшилась, остаточно затверділа на наступний день, але з візуально низькою міцністю.

Проба №4, проявивши деяку незначну активність на початкових етапах, з 60 хв стала знову м'якою і остаточно не затверділа взагалі.

Решта проб остаточно не затверділи.

Для другої серії експериментів залишилась лише суміш №2.

24. Амоній лимоннокислий. Взаємодія з пробами схожа на процеси, які відбувались із лимонною кислотою. Протягом першого дня не помічено ніяких процесів, а остаточне затвердіння відбулося у пробах №№ 2, 5 і 10 на наступний день, поверхнева кірочка утворилася на пробі №8.

Подальші експерименти проводили з пробами 2, 5, 10.

25. Амоній фосфорнокислий. Поверхнєве твердіння спостерігається у пробах №№ 3, 5, 8, 10, починаючи з 15 хв.

Остаточне твердіння на наступний день – у суміші №3; у суміші №4 (зверху, де потрапив реактив); №№ 5 і 10 (але у них низька міцність). Суміш №8 не затверділа, але покрилась білим нальотом.

Ймовірно, амоній фосфорнокислий має власну зв'язувальну здатність, яку і проявив. Ще слід відмітити, що взаємодія відбулася в усіх пробах з сульфатами (№3 – MnSO_4 ; №5 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; №8 – FeSO_4). Тут, можливо, відбулась певна хімічна взаємодія, а у пробі №4 – ймовірно, самозатвердіння фосфату амонію.

Зважаючи на результати і динаміку твердіння, подальшій перевірці підлягають проби №№3 і 4.

26. Калій щавлевокислий. У перші години будь-які процеси помічено не було. На другий день затверділи проби №№ 3 і 5, а також незначне поверхнєве

зміцнення відбулося у проби №8. Це суміші, які містять сульфати металів. Ймовірно, твердіння зумовили самі сульфати або ж їх взаємодія з реактивом.

Перевірці підлягають проби №№ 3 і 5.

27. Фенілендіамін. Швидко почав взаємодіяти із кожною сумішшю, окрім №10. У перші хвилини утворилася поверхнева досить крихка кірка на усіх зразках. Її колір дещо відрізняється від чорного фенілендіаміну: коричневий, рудий, бурий. Очевидно, реакції відбулися швидко, міцної структури не утворилося, реактив не розосередився по об'єму проб, і починаючи з 15 хв ніяких змін не спостерігалось.

Проба №10 почала поверхнево твердіти через 120 хв.

Зважаючи на крихку будову затверділих зон у зразках і на відносну токсичність, подальші досліді з цим реактивом припинено.

28. Малейнова кислота. Реактив виявився пасивним, на відміну від бензойної кислоти, в усіх випадках. Як і лимонна кислота, жодних позитивних зрушень у перші години не дав. Але наступного дня міцно затверділа проба №5, тому цей дослід із нею вирішено повторити.

29. Карбамід. Виявився пасивним до усіх проб. Крім того, жодна із них не затверділа навіть наступного дня. Це означає, що даний реактив сповільнює або унеможливорює зміцнення у цих системах, а отже він зайвий у цих стрижневих сумішах.

30. Пероксид водню. Реактив має виражену окислювальну дію і часто може змінити умови проходження хімічних реакцій. Але у дослідних пробах він майже не спричинив якісних змін. Навпаки, усі суміші (№№ 2, 3, 5), які через 120 або 180 хв починають поверхнево зміцнюватись з іншими реактивами або самочинно (це поки не встановлено), з H_2O_2 твердіти не почали. Отже, відмічаємо явне сповільнення твердіння. Проба №10 через 120 хв почала поверхнево твердіти, на другий день затверділа повністю. Проба №5 затверділа також на другий день і набула високої міцності. Інші залишилися сирими.

Наступний експеримент було здійснено із сумішами №№ 5 і 10.

Таким чином, отримано ряд позитивних результатів. Але в основному спостерігається затвердіння виключно на наступний день. Позитивної динаміки не відмічено у жодному поєднанні суміш/затверджувач. Позитивним вважалося би поступове твердіння починаючи з 15 або 30 хв і завершення його по усьому об'єму через 120 або 180 хв, щоб візуальна міцність була високою.

Є проби, які швидко твердіють на першому етапі, але їх міцність в результаті низька. Є проби, які дуже міцно затверділи, але за тривалий період.

Відбір проб для подальших експериментів проведено наступним чином:

- 1 пріоритет – динаміка зміцнення. Як уже вказано, ідеальної динаміки в жодному поєднанні не встановлено;

- 2 пріоритет – висока міцність після остаточного твердіння. Міцність контролювали лише візуально, але методика експерименту дала можливість порівняти твердість верхньої частини зразка (яка контактувала з реактивом) та нижньої (яка затверділа сама). Якщо верхня частина має вищу міцність – це позитивний результат;

- 3 пріоритет – швидке об'ємне затвердіння. У деяких пробах (особливо з реактивом №1) так і сталося. Незважаючи на низьку кінцеву міцність, ці проби також було переведено у наступний етап експериментів;

- 4 пріоритет – екологічні та ергономічні властивості. Реактиви з неприємними запахами та екологічними обмеженнями прибрали з експериментів, якщо вони не дали високих позитивних результатів.

3.4 Визначення динаміки твердіння сумішей

Після аналізу попередніх результатів виявлено, що дві суміші (№№ 6 і 8) із жодним реактивом не забезпечили зміцнення. Також суміші №№ 1, 4, 9 проявили активність лише до одного-двох реактивів. Це усе суміші, до складу яких входить у вільному стані H_3PO_4 . Очевидно, що жоден із рідких затверджувачів на неї не діє, вона не здатна до коагуляції або полімеризації, а

для утворення фосфатів необхідне нагрівання. Каталізаторами холодного зміцнення наші реактиви також не стали.

Суміш №2 затверділа після взаємодії з 10 реактивами, суміш №3 – з чотирма; №5 – з 12-ма. Тут містяться готові фосфати металів, або фосфати у поєднанні з сульфатами. Тобто перший етап – утворення фосфатів – у цих сумішах уже пройдено. Залишився другий – забезпечити їх зміцнення, і тут на перший план виходить видалення із суміші води та утворення неорганічних полімерів.

Суміш з NaAlO_2 проявила активність в 11 випадках. Отже, теоретично можливо зробити її холоднотвердною.

Під час проведення другого експерименту виготовляли аналогічні проби (за п. 2.3) масою близько 10 г в алундовому оснащенні. Але цього разу реактив вводили не на поверхню проб, а безпосередньо у суміш під час її приготування для рівномірного розосередження його по усьому об'єму. Дозували реактиви за допомогою мірної бюретки з точністю до 0,1 мл. Кількість добавки реактиву у всіх сумішах від 2 до 3%. Перемішування тривало до 30 с, після чого із кожної суміші робили по 6 проб. Контролювали їх зміцнення голкою \varnothing 1 мм через 15; 30; 45; 60; 120; 180 хв і на наступний день.

Оскільки реактив нанесено не на поверхню проб, а розосереджено по об'єму, то позитивним результатом цього експерименту вважали виключно об'ємне, а не поверхнєве твердіння.

Із 300 поєднань (10 сумішей + 30 затверджувачів) для цього експерименту відібрано 40.

Результати усіх дослідів та спостережень наведено у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Дослідження динаміки твердіння експериментальних сумішей із додаванням затверджувачів

Інд.	Індекси суміші і затверд.	Час, хв.						
		15	30	45	60	120	180	1 день
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1-1	поверхнева кірочка	поверхня	без змін	затвердів	без змін	без змін	без змін
2	2-1	-	-	поверхня	без змін	без змін	без змін	затвердів
3	2-5	-	-	-	!	поверхнева кірочка	поверхня	затвердів
4	2-6	-	-	-	-	-	поверхнева кірочка	затвердів
5	2-7	-	-	!	-	поверхня	без змін	затвердів
6	2-9	-	-	-	-	-	!	затвердів
7	2-10	-	-	-	-	!	поверхня	затвердів
8	2-13	-	-	-	-	поверхнева кірочка	без змін	затвердів
9	2-19	-	-	-	-	!	поверхнева кірочка	затвердів
10	2-22	-	-	-	-	поверхнева кірочка	без змін	затвердів
11	2-23	-	!	-	!	!	поверхня	затвердів
12	3-1	-	-	-	-	-	!	висох
13	3-24	-	-	-	-	-	-	затвердів
14	3-25	-	-	-	-	-	-	затвердів
15	3-26	-	-	-	-	-	-	затвердів
16	4-13	-	-	-	-	-	-	поверхня
17	4-24	-	-	-	-	-	-	поверхня
18	7-1	поверхнева кірочка	поверхня	без змін	затвердів	без змін	без змін	без змін
19	5-5	-	-	-	-	!	!	поверхня
20	5-6	-	-	!	-	!	!	поверхня
21	5-7	-	-	-	-	!	поверхнева кірочка	затвердів
22	5-1	!	!	поверхнева кірочка	без змін	поверхня	без змін	затвердів
23	5-13	-	-	-	-	-	-	затвердів
24	5-14	-	-	-	-	-	-	затвердів
25	5-22	-	-	!	!	поверхня	без змін	без змін
26	5-17	-	-	-	-	-	-	поверхня
27	5-24	-	-	-	-	-	-	поверхня
28	5-26	-	-	-	-	-	-	поверхня
32	10-1	-	-	-	поверхня	затвердів	без змін	без змін
33	10-3	-	-	-	-	-	-	затвердів
34	10-5	-	!	!	поверхнева кірочка	поверхня	без змін	без змін
35	10-7	-	!	поверхня	без змін	без змін	без змін	без змін
36	10-10	!	об'ємно твердіє	без змін	без змін	затвердів	без змін	без змін

Продовження табл. 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
37	10-17	-	-	-	-	-	-	затвердів
38	10-19	-	-	-	-	поверхнева кірочка	поверхня	висох
39	10-24	-	-	-	-	поверхнева кірочка	без змін	затвердів
40	10-30	-	-	-	-	-	поверхнева кірочка	висох

Примітка: У таблиці прийнято наступні умовні позначення: **!** – помічено початок взаємодії реактиву з сумішшю, але твердіння не спостерігається; **поверхнева кірочка** – утворення тонкої частково або повністю затверділої кірки на поверхні проби; **поверхня** – явне затвердіння поверхні проби, в той час як решта її частина залишається сирою; **об'ємно твердіє** – помічено початок зміцнення проби по усьому об'єму; **затвердів** – об'ємне затвердіння зразка; **висох** – проба затверділа, але не має візуальної міцності і розсипається.

Отримані дані підтверджують пріоритет сумішей №№ 2, 3, 5 (ті, які містять попередньо синтезовані фосфатні ЗК). Отже, процеси зміцнення цих сумішей все ж повільно відбуваються при нормальних умовах, але реального впливу на швидкість твердіння жоден із затверджувачів не дає.

Відносно швидким твердінням відзначилися композиції з етилсилікатом (поз. №№ 1 і 31 у табл. 3.4). Наскрізне зміцнення зразків відбулося протягом 60...120 хв, але візуальна міцність дуже низька як для потенційних стрижневих сумішей. Тому ці поєднання сумішей із затверджувачами для вирішення задачі роботи не перспективні, але їх подальші дослідження можуть бути спрямовані на виготовлення дрібних форм (наприклад, для точного або стоматологічного литва).

Решта зразків, як видно, до завершення 3-ї години, тверділи лише поверхнево або зовсім не змінювали свого стану.

Стрижнева суміш №2 (ЗК – фосфати натрію) із рядом потенційних затверджувачів твердіє виключно на наступний день, але міцність цих проб візуально дуже висока. Тому слід відмітити позитивний вплив додавання цих речовин у суміш, хоча вони й не прискорюють процесу зміцнення.

Суміш №3 після традиційного для себе процесу теплового зміцнення (150 °С) має невисокі властивості ($\approx 1,0$ МПа при стисканні). Проби №№ 13...15 (табл. 3.4), хоча й дуже повільно, але затверділи з кінцевою міцністю, яка очевидно дуже висока і, звичайно, підлягає визначенню на стандартних зразках.

Суміш №5 затвердіває майже з усіма добавками, але зразки є крихкими або маломіцними. На певну увагу заслуговують проби, затверджені гідроксихлоридом Al та етилсилікатом.

Суміш №10 (з NaAlO_2) протягом перших годин після виготовлення проб почала поверхнево затвердівати із рядом речовин, які є затверджувачами для рідкого скла. Але динаміка цього процесу і кінцевий стан проб (міцність) залишають для подальших експериментів тільки 2 добавки – етилсилікат і лимонну кислоту.

Проведені дослідження показали безперспективність використання перевіреного ряду речовин як затверджувачів або каталізаторів твердіння тих сумішей, ЗК в яких має утворитися як результат взаємодії H_3PO_4 з іншим компонентом суміші. Як результат, композиції №4 (з Na_2CO_3); №6 (з KCl); №7 (з $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); №8 (з $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) не можуть бути зміцнені при нормальних умовах. Для забезпечення їх твердіння необхідне утворення фосфатів Na, K, Al, Fe, яке термодинамічно можливо тільки при підвищенні температури до значень, указаних у табл. 3.1.

Суміші, які не містять неорганічних солей металів (№№ 1 і 9), а по суті крім наповнювача містять H_3PO_4 , досить швидко твердіють при додаванні етилсилікату. Але раніше вказано, що ймовірніше тут відбувається процес зміцнення самого етилсилікату під впливом кислоти.

Досягти певних позитивних результатів вдалося із сумішами, які містять готові зв'язувальні композиції (№№ 2, 3, 5), або ж алюмінат натрію (№10).

Перш ніж перейти до визначення властивостей реальних зразків, слід дослідити вплив кількості затверджувача на процес їх зміцнення. У завершеному досліді його вміст у кожній суміші становив приблизно 2...3 %, а цієї кількості може бути забагато. Тому потрібно провести дослід із кількістю затверджувача, зменшеною у 5...10 разів.

Крім кількості доданих у суміш реактивів, слід порівняти їх дію при наявності або відсутності у суміші води. Таке питання постало на основі підтвердженого факту – зміцнення цих сумішей забезпечується після повного і

остаточного видалення води, і чим швидше її видалити, тим швидше відбудеться твердіння. В той же час більшість затверджувачі застосовано у стані водних розчинів, що тільки збільшують вміст води у суміші і, можливо, тим самим сповільнюють твердіння. Тому вирішено провести дослід, в якому із складу сумішей за табл. 3.2 буде виключено воду, а будуть додаватися тільки рідкі затверджувачі у кількості 2...3%.

3.5 Дослідження впливу кількості води і затверджувача на динаміку твердіння сумішей

У цьому експерименті виготовляли аналогічні проби (п. 2.3) наступного складу:

- суміш за табл. 3.2 з додаванням $\approx 0,5\%$ затверджувача;
- суміш за табл. 3.2, але без додавання води, з добавкою 2...3% затверджувача.

Проби виготовляли паралельно і відповідно порівнювали динаміку їх твердіння. Хід експерименту та його загальні результати наведено в табл. 3.5.

Аналіз результатів проведено за наступними критеріями:

- 1) динаміка зміцнення зразків;
- 2) кінцева візуальна міцність;
- 3) порівняння динаміки зміцнення і кінцевої міцності за даними табл. 3.5 і 3.4 з метою визначення найкращого способу приготування суміші і орієнтовної кількості затверджувача.

Таблиця 3.5 – Динаміка твердіння сумішей з різним вмістом затверджувача і води

Інд.	Індекси суміші і затверд.	Кількість затверджувача, %	Час, хв.						На наступний день
			15	30	45	60	120	180	
1	2-1	2...3	-	-	-	-	-	поверхн. кірочка	без змін
2	2-1	0,5	-	-	-	-	-	-	-
3	2-5	2...3	-	-	-	-	-	-	поверхня
4	2-5	0,5	-	-	-	-	-	-	-
5	2-6	2...3	-	-	-	-	-	поверхн. кірочка	поверхня
6	2-6	0,5	-	-	-	-	-	-	-
7	2-9	2...3	-	-	-	-	-	-	поверхн. кірочка
8	2-9	0,5	-	-	-	-	-	-	-
9	2-13	2...3	-	-	-	-	-	-	поверхн. кірочка
10	2-13	0,5	-	-	-	поверхн. кірочка	без змін	без змін	затвердів
11	2-19	2...3	-	-	-	-	-	-	поверхня
12	2-19	0,5	-	-	-	поверхн. кірочка	без змін	поверхня	затвердів
13	2-22	2...3	-	-	-	-	!	-	поверхня (глевкий)
14	2-22	0,5	-	-	поверхн. кірочка	поверхня	без змін	затвердів	без змін
15	2-23	2...3	-	-	-	!	поверхн. кірочка	без змін	поверхня
16	2-23	0,5	поверхн. кірочка	без змін	без змін	без змін	поверхня	без змін	затвердів
17	3-24	2...3	-	-	-	-	-	-	висох
18	3-24	0,5	-	-	!	поверхн. кірочка	без змін	без змін	поверхня
19	3-25	2...3	-	-	-	-	-	-	висох
20	3-25	0,5	поверхн. кірочка	без змін	без змін	без змін	без змін	без змін	поверхня
21	3-26	2...3	-	-	-	-	-	-	поверхня
22	3-26	0,5	-	-	-	-	поверхн. кірочка	без змін	міцна поверхня
23	5-1	2...3	-	-	-	-	-	поверхн. кірочка	затвердів
24	5-1	0,5	-	-	поверхн. кірочка	поверхня	затвердів	без змін	без змін
25	5-13	2...3	-	-	-	-	-	-	затвердів
26	5-13	0,5	-	-	-	-	поверхн. кірочка	без змін	затвердів
27	10-1	2...3	-	-	-	-	-	поверхн. кірочка	затвердів
28	10-17	2...3	-	-	-	-	-	поверхн. кірочка	затвердів

Примітка: У таблиці прийнято наступні умовні позначення: ! – помічено початок взаємодії реактиву з сумішшю, але твердіння не спостерігається; **поверхнева кірочка** –

утворення тонкої частково або повністю затверділої кірки на поверхні проби; **поверхня** – явне затвердіння поверхні проби, в той час як решта її частина залишається сирою; об’ємно твердіє – помічено початок зміцнення проби по усьому об’єму; **затвердів** – об’ємне затвердіння зразка; **висох** – проба затверділа, але не має візуальної міцності і розсипається.

Результати порівняння динаміки зміцнення і кінцевої поки що візуальної міцності за даними табл. 3.5 і 3.4 наведено у табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Результати твердіння сумішей з різною кількістю затверджувача

Індекс	Індекси суміші і затверджувача	Кількість затверджувача, %		
		3 (без води)	0,5	2...3
1	2-1	не затвердів	затвердів	затвердів
2	2-5	не затвердів	затвердів	затвердів
3	2-6	не затвердів	затвердів	затвердів
4	2-9	погано затвердів	не затвердів	затвердів
5	2-13	затвердів	затвердів	затвердів
6	2-19	погано затвердів	затвердів	затвердів
7	2-22	не затвердів	затвердів	затвердів
8	2-23	погано затвердів	затвердів	затвердів
9	3-24	затвердів	затвердів	затвердів
10	3-25	затвердів	затвердів	затвердів
11	3-26	затвердів	погано затвердів	затвердів
12	5-1	затвердів	затвердів	затвердів
13	5-13	затвердів	затвердів	затвердів
14	10-1	затвердів	затвердів	-
15	10-17	затвердів	затвердів	-

Примітка: Кольоровою заливкою відмічено ті проби, в яких досягнуто позитивний результат і вони відібрані для визначення міцності на стандартних циліндричних зразках.

Проведемо узагальнений аналіз результатів.

Суміш №2, затверджувач 1 (етилсилікат) – без додавання води взагалі не зміцнюється, найкращий результат – при кількості затверджувача 2...3%. За результатами цього дослідження слід припустити, що зміцнення проби могло відбутися внаслідок гідролізу етилсилікату в присутності води, а не через зміцнення основного ЗК (пірофосфат натрію). Доцільно провести перевірку міцності на стандартних зразках.

Суміш №2, затверджувач 5 (триацетин) – без додавання води не зміцнюється, кращий результат – при кількості затверджувача 2...3%. Доцільно провести перевірку міцності на стандартних зразках.

Суміш №2, затверджувач 6 (діацетат етиленгліколю) – кращий результат при кількості затверджувача 0,5%. Доцільно провести перевірку міцності на стандартних зразках.

Суміш №2, затверджувач 9 (диформіат етиленгліколю) – кінцева міцність усіх трьох проб невисока, подальшій перевірці не підлягає.

Суміш №2, затверджувач 13 (гідроксихлорид алюмінію) – затверділи з високою міцністю дві проби: з підвищеним вмістом затверджувача та з відсутністю води. Обидва варіанти є цікавими, тому вони мають бути перевірені на зразках.

Суміш №2, затверджувач 19 (щавлева кислота) – кращий результат з кількістю затверджувача 2...3%. Доцільно провести перевірку міцності на стандартних зразках.

Суміш №2, затверджувач 22 (дифеніламін) – кращий результат з кількістю затверджувача 2...3%. Але через технологічні незручності (дифеніламін повністю не розчинився у спирті, тому затверджувач являє собою суспензію з пластивцями) цей матеріал слід усунути із досліджень.

Суміш №2, затверджувач 23 (бензойна кислота) – незважаючи на швидке твердіння, проба без води майже не має міцності. Кращий результат – із вмістом затверджувача 2...3% – слід перевірити на зразках.

Суміш №3, затверджувач 24 (амоній лимоннокислий) – кращі результати мають дві проби: з вмістом затверджувача 2...3% та без води – слід перевірити обидва варіанти на зразках.

Суміш №3, затверджувач 25 (амоній фосфорнокислий) – аналогічний результат: суміш без води починає затвердівати у перші години, але кінцева міцність більша у пробі з великою кількістю затверджувача. Слід перевірити на зразках обидва варіанти.

Суміш №3, затверджувач 26 (калій щавлевокислий) – аналогічний результат. Доцільно перевіряти на зразках обидва варіанти.

Суміш №5, затверджувач 1 (етилсилікат) – в усіх випадках спостерігається твердіння з невисокою візуальною міцністю, отже перевірка на зразках не є доцільною.

Суміш №5, затверджувач 13 (гідроксихлорид алюмінію) – візуально високу міцність мають проби з 2...3% затверджувача із водою та без неї. Доцільно провести перевірку міцності обох сумішей на зразках.

Суміш №10, затверджувач 1 (етилсилікат) – суміш (див табл. 3.2) не містить води, тому відповідно проба з водою і 2...3% затверджувача в цьому експерименті відсутня. Після остаточного твердіння обидві проби (з 0,5% і 2...3% затверджувача) мають невисоку міцність, отже подальшій перевірці не підлягають.

Суміш №10, затверджувач 17 (лимонна кислота) – з меншою кількістю (0,5%) затверджувача зміцнення проби почалось раніше (із 180 хв). Остаточне зміцнення на наступний день призводить до набору великої міцності. Доцільно провести перевірку міцності на стандартних зразках.

Деякі поєднання сумішей із затверджувачами дали позитивні результати з огляду на динаміку твердіння і візуальну міцність проб. Було вирішено виготовити стандартні циліндричні зразки і провести визначення основних фізико-механічних властивостей (міцність і обсипаємість) на стандартних зразках після їх витримки при нормальній температурі.

Після виготовлення зразків спостерігалось досить швидке затвердіння (або висихання) поверхні, яке було помітно вже через кілька годин. Наступного дня поверхнева міцність більшості зразків була візуально висока, але всередині вони залишались сирими. Також не почалося твердіння основи зразків (поверхні, якою вони встановлені на підставку).

Контроль обсипаємісті було проведено через 48 год після виготовлення зразків, а визначення міцності стало можливим більш ніж після тижневої витримки. Отримані результати міцності та обсипаємісті стандартних циліндричних зразків представлено в табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Обсипаємість і міцність стандартних циліндричних зразків після холодного зміцнення

Індекс	Індекси суміші і затверджувача	Кількість затверджувача, %	Візуальна перевірка на наступний день	Обсипаємість, %	Міцність на стиск, МПа
1	2-1	2...3	поверхня	0,12	0,84
2	2-5	2...3	поверхня	0,08	0,45
3	2-6	0,5	поверхня	0,37	0,58
4	2-13	2...3	поверхня	0,16	-
5	2-19	2...3	поверхня	0,15	0,45
6	2-23	2...3	поверхня	0,12	0,88
7	3-24	2...3	не твердіє	0,11	-
8	3-25	2...3	не твердіє	0,12	-
9	3-26	2...3	не твердіє	0,09	-
10	5-13	2...3	поверхня	-	-
11	10-17	2...3	не твердіє	0,13	0,51
12	2-13	3 (без води)	поверхня	0,45	1,92
13	3-24	3 (без води)	поверхня	0,41	0,68
14	3-25	3 (без води)	поверхня	0,13	0,61
15	3-26	3 (без води)	поверхня	0,31	0,53
16	5-13	3 (без води)	поверхня	-	-

Примітка: у таблиці «поверхня» означає поверхнєве твердіння з утворенням міцної кірочки

У всіх зразків твердіння на початкових стадіях носить поверхневий характер, про що свідчать мінімальні значення обсипаємісті (табл. 3.7). Зміцнення протягом тижня і більше є наслідком не дії досліджених затверджувачів, а власне результатом поступового видалення вологи і зміцнення зв'язувальних плівок.

Таким чином, усі розроблені стрижневі суміші не відносяться до класу холоднотвердних, а використання досліджених рідких затверджувачів є нераціональним. Єдиним на сьогодні способом зміцнення стрижнів є теплове оброблення при температурах, вказаних у табл. 3.1.

3.6 Наукові основи класифікації зв'язувальних компонентів

Відомо понад 100 різних зв'язувальних компонентів для приготування формувальних і стрижневих сумішей. Для їх загальної класифікації і порівняння найбільше визнання дістав метод професора А.М. Лясса.

Основою для цієї класифікації є природа ЗК, їх характер твердіння та питома міцність [49].

На сьогоднішні кількість розроблених і впроваджених у виробництво ЗК стала ще більшою, а наукові основи класифікації десятки років залишаються незмінними.

Для успішної реалізації у ливарних цехах процесів виготовлення форм і стрижнів, особливо якщо мова йде про впровадження нових матеріалів, необхідно чітко усвідомлювати сутність фізико-хімічних процесів, які відбуваються під час зміцнення суміші. Це необхідно для розроблення методів впливу на дані процеси з метою керування властивостями форм, а через них і підвищення якості литва.

Спроби класифікувати за традиційними ознаками розроблені останніми роками на кафедрі стрижневі суміші, які є об'єктами дослідження цієї роботи, призвели до висновку, що класифікація А. М. Лясса на сьогодні є недосконалою і потребує уточнень.

По-перше, незрозумілим є термін «проміжний характер твердіння». Тобто при одних умовах ЗК зміцнюється оборотно (можливе його повторне багаторазове використання), а в інших випадках – ні. Це протирічить природі ЗК: його характер твердіння чітко виражений, і «проміжного» бути не може. Цей термін виник через необхідність розподілити ЗК за питомою міцністю. Вважається, що ті матеріали, які зміцнюються необоротно, мають найвищу питому міцність, а ті, що мають оборотний характер твердіння – найнижчу. Тоді матеріали з проміжним твердінням займають середнє положення. Але сам термін є невдалим з фізичної та хімічної точки зору, тому його слід вилучити із системи класифікації.

По-друге, деякі ЗК помилково розташовані у класифікаційній таблиці не на своїх місцях. Наприклад, цемент віднесено до оборотного характеру зміцнення, в той час як відомо, що він твердне необоротно. Фосфати віднесено до необоротних ЗК, але якщо згадати, наприклад, триполіфосфат натрію, то він може бути використаний багаторазово. Алюмінат натрію також має оборотний

характер твердіння, а його питома міцність (при 1% у суміші) дуже низька (це підтверджено у розділі 4 цієї роботи).

Зважаючи на вказані недоліки, ми вирішили удосконалити і змінити систему класифікації ЗК у ливарному виробництві. Її зображено як табл. 3.8, жирним шрифтом у ній виділено ЗК, розроблені нашою кафедрою і які є об'єктом вивчення у цій дисертації. Розташування їх у табл. 3.8 здійснено як результат проведення досліджень у розділі 3.

Таблиця 3.8 – Удосконалена та доповнена класифікація зв'язувальних матеріалів за таблицею А.М. Лясса

Характер твердіння	Питома міцність, МПа	Клас А (органічні неводні)	Клас Б (органічні водні)	Клас В (неорганічні)
Необоротне	висока >0,5	- синтетичні смоли неводні - рослинні масла	- синтетичні смоли водні - етилсилікат	- рідке скло - металофосфати - пірофосфат Si (№1) - фосфат Al (№7, 9)
	середня 0,3...0,5	- нафтові масла - сланцеві масла - полівініл-бутираль	- полівініл-ацетат	- металофосфати
	низька <0,3	- полістирол	—	- цементи - гіпс
Оборотне	висока >0,5	—	—	- алюмінати - солеві та солекерамічні ЗК - пірофосфат Na (№2) - карбонат Na + H₃PO₄ (№4) - фосфат K (№6) - фосфосульфат Al (№5)
	середня 0,3...0,5	—	- комплексні на базі ЛСТ - полісахариди	- сульфати Al і Mg - оксинітрати Al, Ca, Cr
	низька <0,3	- пеки - органофільний бентоніт - бітуми	- ЛСТ	- глина каолінова - глина бентонітова

До зміцнення формувальних (стрижневих) сумішей із різними ЗК призводять фізико-хімічні процеси, які також широко вивчені і систематизовані різними дослідниками. На основі аналізу цих процесів розроблено різноманітні схеми зміцнення, керування властивостями сумішей на етапах приготування, формовки і заливання, способи регенерації або відновлення властивостей.

На сьогодні загальної класифікації сумішей за механізмом зміцнення не існує, і це стримує розвиток науки і технології в цій галузі.

Нами розроблено класифікацію формувальних і стрижневих сумішей, яка охоплює усі відомі на сьогодні способи і процеси їх зміцнення, в т.ч. ті, які досліджено в роботах нашої кафедри (табл. 3.9). Стрижневі суміші, які є результатом розробок кафедри ЛВЧКМ, виділено жирним шрифтом.

Таблиця 3.9 –Класифікація ЗК за характером зміцнення

Інд.	Характер зміцнення	Зв'язувальні компоненти	Затверджувач або режим зміцнення
1	2	3	4
1.	Поліконденсація (полімеризація)	- синтетичні смоли	- кислоти, аміни, SO_2 , CO_2 , ефіри; - нагрівання 200...250 °C
		- рослинні масла - нафтові масла - сланцеві масла	- нагрівання 180...240 °C
		- полістирол	- нагрівання 150...270 °C
		- полівінілацетат - полівінілбутираль	- самотвердні
2.	Гелеутворення	- рідке скло	- CO_2 , двокальцієві силікати, ефіри; - нагрівання 200...220 °C
		- ЛСТ	- CrO_3
		- етилсилікат	- вода
3.	Гідратація	- цемент	- вода
		- гіпс	- вода
		- металофосфати (комбінації H_3PO_4 з оксидами металів)	- Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO

Продовження табл. 3.9

1	2	3	4
4.	Видалення вологи	- полісахариди	- нагрівання 160...220 °C
		- глина бентонітова	- нагрівання 150...180 °C
		- глина каолінова	- нагрівання 200...350 °C
		- ЛСТ	- нагрівання 180 °C
		- пеки, бітуми	- нагрівання 200...250 °C
		- алюмінат Na	- нагрівання 150...200 °C
		- сульфати Al і Mg	- нагрівання 150...200 °C
		- оксинітрати Al, Ca, Cr	- самотвердні
		- пірофосфат Na (№2)	- нагрівання 150 °C
		- MnSO₄·5H₂O+H₃PO₄(№3)	- нагрівання 150 °C
		- фосфосульфат Al (№5)	- нагрівання 200 °C
5.	Хімічна реакція з утворенням нової сполуки	- пірофосфат Si (№1)	- нагрівання 300 °C
		- карбонат натрію + H₃PO₄ (№4)	- нагрівання 150 °C
		- фосфат K (№6)	- нагрівання 250 °C
		- фосфат Al (№7, 9)	- нагрівання 200 °C
6.	Розплавлення і кристалізація	- солеві ЗК - солекерамічні ЗК	- плавлення або спікання при 500...1000 °C

3.7 Висновки до розділу 3

1. Досліджено і перевірено на практиці дію ряду органічних і неорганічних речовин (потенційних затверджувачів) на процеси твердіння сумішей із зв'язувальними компонентами на основі ортофосфорної кислоти.

2. Встановлено, що процес холодного твердіння із достатньою швидкістю відбувається тільки при додаванні до складу сумішей етилсилікату, але зміцнення зумовлено не процесами утворення фосфатів, а полімеризацією самого етилсилікату під дією ортофосфорної кислоти, при чому міцність зразків є низькою.

3. Визначено, що суміші, які містять у своєму складі H₃PO₄ у вільному стані, неможливо перевести у стан холодного твердіння додаванням жодного із перевірених реактивів. Вони зміцнюються в результаті взаємодії ортофосфорної кислоти із такими матеріалами як пилоподібний кварц, дистен-

силіманіт, KCl , Na_2CO_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а це може відбутися лише при нагріванні у межах $150 \dots 300^\circ\text{C}$.

4. Показано, що суміші із додаванням попередньо оброблених зв'язувальних композицій із H_3PO_4 і неорганічних солей металів ($\text{Mn} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) зміцнюються внаслідок видалення із них вологи, для чого необхідним є також нагрівання до $150 \dots 200^\circ\text{C}$, і жоден із хімічних реактивів не переводить їх у стан холодного твердіння.

5. Експериментально доведено, що суміші із готовими зв'язувальними композиціями ($\text{Mn} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) зміцнюються при нормальних умовах протягом тривалого часу (> 3 діб), і цей час тим більше, чим більші розміри зразка. Цей ефект пояснюється поступовим повільним видаленням вологи. Перевірені потенційні затверджувачі майже не прискорюють вказаного процесу, а також не підвищують міцність сумішей у затверділому стані.

6. На основі проведених дослідів отримано нові наукові дані, які значною мірою розширюють уявлення щодо процесів зміцнення стрижневих сумішей. Результати експериментів покладено в основу уточненої класифікації сумішей за характером тверднення, за питомою міцністю та за фізико-хімічними процесами, які зумовлюють зміцнення форм і стрижнів.

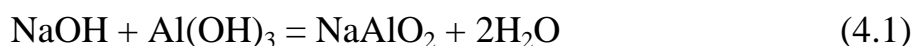
4 РОЗРОБЛЕННЯ СТРИЖНЕВОЇ СУМІШІ З НЕОРГАНІЧНИМ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИМ КОМПОНЕНТОМ НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТУ НАТРІЮ

У розділі 3 було досліджено варіанти можливого холодного зміцнення суміші, зв'язувальним компонентом у якій був алюмінат натрію. Деякі реактиви забезпечують її зміцнення протягом декількох годин або більше 24 годин. При цьому поки що не отримано жодних даних щодо міцності зразків. Альтернативним способом затвердження цієї суміші може бути нагрівання.

Також із літератури відомо про декілька способів приготування розчину алюмінату натрію і очевидно, що залежно від цього властивості сумішей можуть бути різними. Цей розділ присвячено дослідженню вказаних питань.

4.1 Технологія підготовки алюмініату натрію

Алюмінат натрію одержують у результаті взаємодії їдкого натру NaOH і гідроксиду алюмінію:



Каустичний модуль алюмінату натрію становить:

$$M = n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad (4.2)$$

де $n_{\text{Na}_2\text{O}}$ – кількість молів Na_2O ;

$n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – кількість молів Al_2O_3 .

Таким чином, щоб одержати лужний модуль алюмінату натрію рівний одиниці, необхідно взяти 1 моль NaOH і 1 моль Al_2O_3 .

Знаючи молекулярну масу елементів: $M_{\text{Na}} = 23$ г/моль; $M_{\text{O}} = 16$ г/моль; $M_{\text{H}} = 1$ г/моль; $M_{\text{Al}} = 27$ г/моль; можна знайти молекулярну масу NaOH і $\text{Al}(\text{OH})_3$: $M_{\text{NaOH}} = 23 + 16 + 1 = 40$ г/моль, $M_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 27 + 3 \cdot (16 + 1) = 78$ г/моль.

Отже, співвідношення мас компонентів для приготування розчину алюмінату натрію має бути:

– при $M = 0,5$ – $m_{\text{NaOH}} : m_{\text{Al(OH)}_3} : m_{\text{H}_2\text{O}} = 40 : 156 : 120$;

– при $M = 1,0$ – $m_{\text{NaOH}} : m_{\text{Al(OH)}_3} : m_{\text{H}_2\text{O}} = 40 : 78 : 120$;

– при $M = 2,0$ – $m_{\text{NaOH}} : m_{\text{Al(OH)}_3} : m_{\text{H}_2\text{O}} = 80 : 78 : 120$.

Компоненти змішували у такій послідовності. Спочатку у воді розчиняли NaOH, а потім вводили Al(OH)_3 . Для проведення експериментів приготували розчин алюмінату натрію із модулем 1,0.

Також для приготування сумішей використано готовий розчин алюмінату натрію із аналогічним модулем. Третім способом підготовки зв'язувального компонента було розчинення кристалічного (сухого) NaAlO_2 у воді. Спроба приготувати 50%-й розчин показала, що кристалічний алюмінат погано розчиняється у воді: після витримки 24 год розчин нагадував суспензію із великою кількістю осаду.

Крім розчинів, алюмінат натрію вводили в суміш у сухому стані.

4.2 Дослідження способів приготування та зміцнення сумішей з алюмінатом натрію

У цьому експерименті виконано порівняльний аналіз властивостей сумішей при різних способах приготування алюмінату натрію, а також різних способах зміцнення.

Суміш №1 (табл. 4.1) витримували на повітрі 24 год, а решту сумішей зміцнювали протягом 1 год при 200 °С.

Таблиця 4.1 – Склад сумішей з алюмінатом натрію

Індекс	Вміст компонентів, мас. ч. (на 100 мас. ч. піску)						
	готовий розчин NaAlO_2	розчин, приготовлений із NaOH та Al(OH)_3	50 %-й розчин NaAlO_2 у воді	кристалічний NaAlO_2	85%-й розчин H_3PO_4	H_2O	20%-й розчин лимонної кислоти
1	5	-	-	-	-	-	3
2	-	-	5	-	-	-	-
3	-	5	-	-	-	-	-
4	5	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	3	3	2	-

Результати визначення міцності зразків наведено на рис. 4.1.

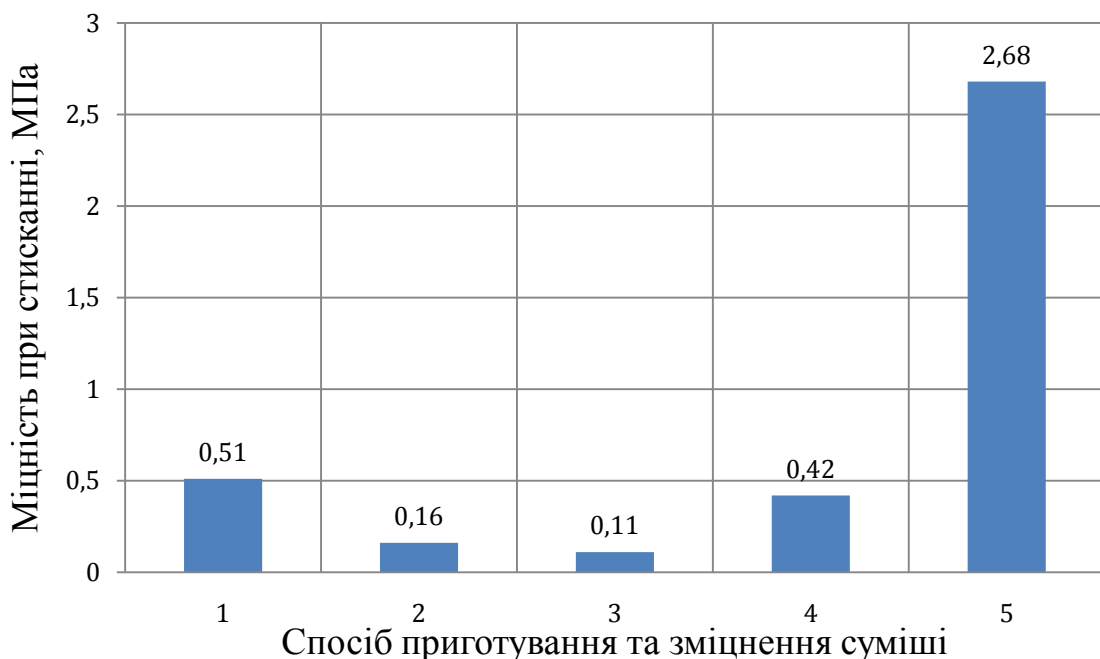


Рисунок 4.1 – Міцність зразків сумішей з алюмінатом натрію

Експеримент показав, що алюмінат натрію має низьку зв'язувальну здатність, тому що міцність усіх зразків із тепловим або холодним твердненням не перевищує 0,5 МПа. Разом із тим відчутний позитивний результат отримано із сумішшю, яка містить NaAlO_2 разом з ортофосфорною кислотою.

Теоретично можливі 3 варіанти зміцнення цієї суміші:

- кислота являється ефективним каталізатором теплового зміцнення алюмінату натрію;
- алюмінат натрію є каталізатором теплового зміцнення кислоти із наповнювачем суміші (кварцовим піском);

– між кислотою та алюмінатом відбувається хімічна реакція з утворенням нової речовини, яка і виконує роль ЗК для зміцнення суміші. У такому разі зміцнення може відбуватись за реакцією:



Для встановлення характеру зміцнення цієї суміші та оптимального співвідношення компонентів необхідно провести серію дослідів з використанням методу планування експерименту.

4.3 Вивчення властивостей і оптимізація складу суміші з алюмінатом натрію і ортофосфорною кислотою

У роботі вибрано метод центрального композиційного ортогонального планування експерименту.

Фактори експерименту:

X_1 – вміст алюмінату натрію, %;

X_2 – вміст 85%-ї ортофосфорної кислоти, %;

X_3 – температура нагрівання, °C.

Незмінними є такі фактори: $\text{H}_2\text{O} = 2\%$, тривалість зміцнення 1 год.

Відгуки:

Y_1 – міцність при стисканні, МПа;

Y_2 – обсипаємість, %.

За отриманими числовими даними проведено математичне оброблення, відповідне ортогональному плануванню експерименту, та знайдено усі коефіцієнти для побудови рівняння регресії. Оскільки основною властивістю є міцність, а значення обсипаємість, як правило, корелюють із нею, то побудову рівняння виконано тільки для міцності. Рівняння має наступний вигляд:

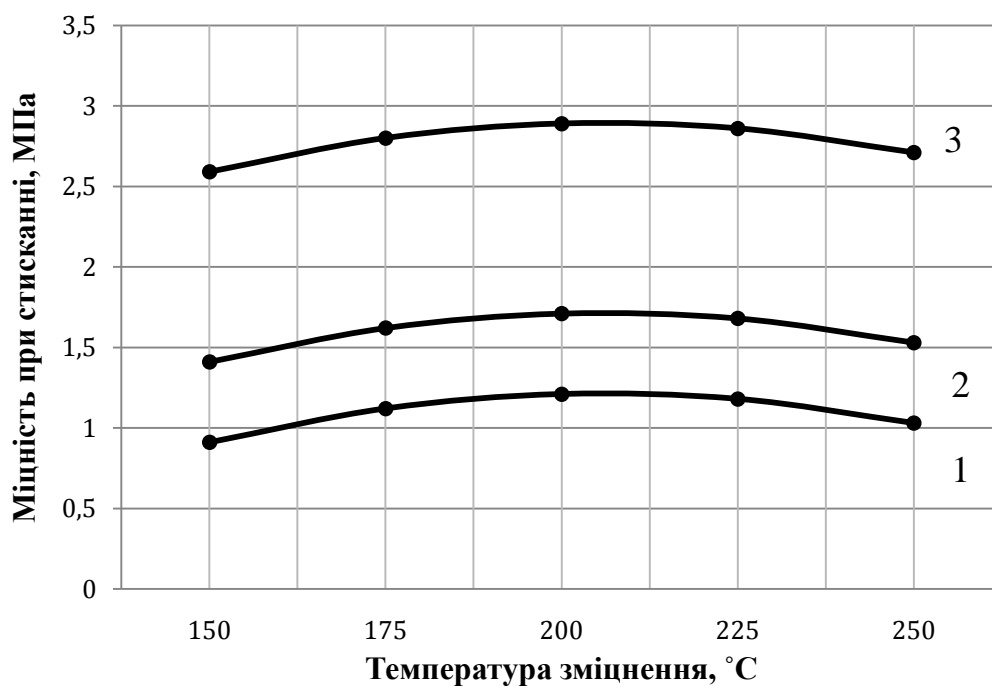
$$\begin{aligned} \sigma = & 0,72 - 0,8 \cdot X_1 + 0,84 \cdot X_2 + 0,06 \cdot X_3 - 0,8 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,06 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,06 \cdot X_2 \cdot X_3 + \\ & + 0,19 \cdot X_1^2 + 0,34 \cdot X_2^2 - 0,24 \cdot X_3^2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Таблиця 4.2 –Результати експериментів

№ досліду	X ₁ , % NaAlO ₂	X ₂ , % H ₃ PO ₄	X ₃ , °C	Y ₁ , МПа	Y ₂ , %
1	4,5	4,5	250	0,11	3,3
2	1,5	4,5	250	3,48	0,1
3	4,5	1,5	250	0,11	26,0
4	1,5	1,5	250	0,09	3,6
5	4,5	4,5	150	0,02	10,0
6	1,5	4,5	150	2,99	0,3
7	4,5	1,5	150	0,08	18,0
8	1,5	1,5	150	0,01	17,0
9	4,8	3,0	200	0,16	6,2
10	1,2	3,0	200	2,23	0,7
11	3,0	4,8	200	2,78	0,5
12	3,0	1,2	200	0,44	3,2
13	3,0	3,0	260	0,01	16,0
14	3,0	3,0	140	0,03	11,7
15	3,0	3,0	200	0,60	9,3

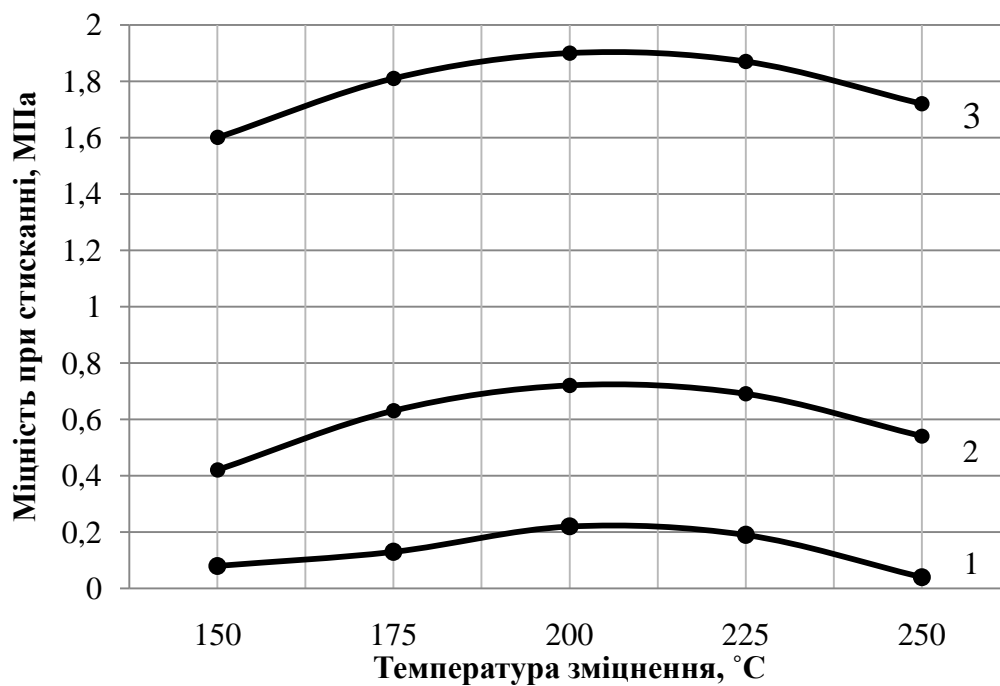
Нижче наведено ряд графічних залежностей, які побудовані на основі цього рівняння.

Залежність міцності зразків від температури сушіння та вмісту ортофосфорної кислоти наведено на рис. 4.2 та 4.3. На цих графіках помітні максимуми при 200 °C, незалежно від вмісту компонентів. У свою чергу, додавання більшої кількості кислоти однозначно призводить до зростання міцності. Зразки з 1,5% алюмінату натрію (рис 4.2) мають вищу міцність, ніж ті, до складу яких введено 3% алюмінату натрію (рис. 4.3)



1 – 1,5 % H_3PO_4 ; 2 – 3% H_3PO_4 ; 3 – 4,5% H_3PO_4

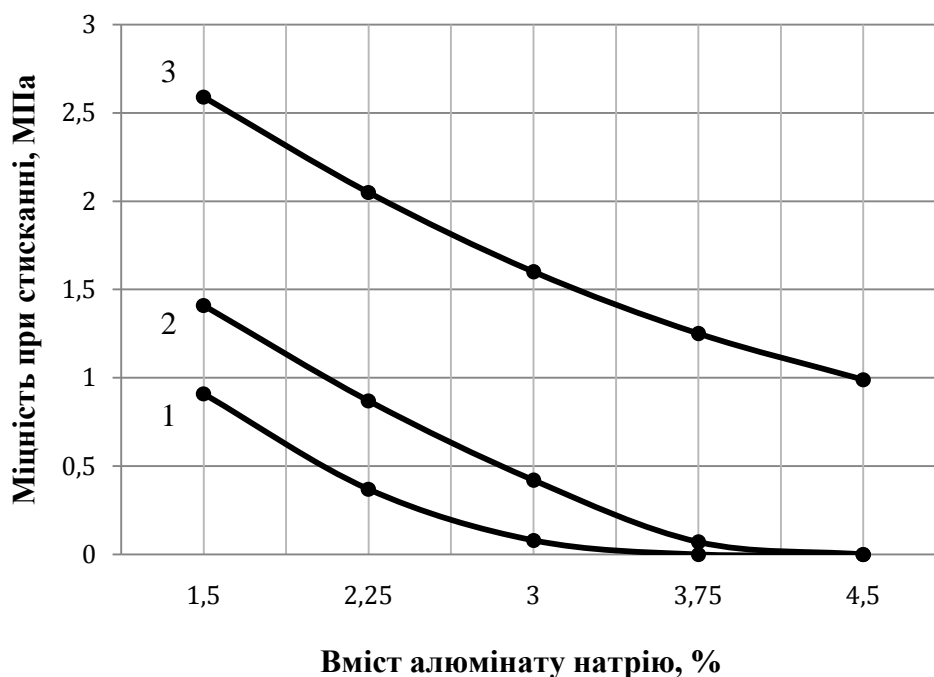
Рисунок 4.2 – Міцність зразків із мінімальною кількістю (1,5%) алюмінату натрію залежно від температури і вмісту ортофосфорної кислоти



1 – 1,5% H_3PO_4 ; 2 – 3% H_3PO_4 ; 3 – 4,5% H_3PO_4

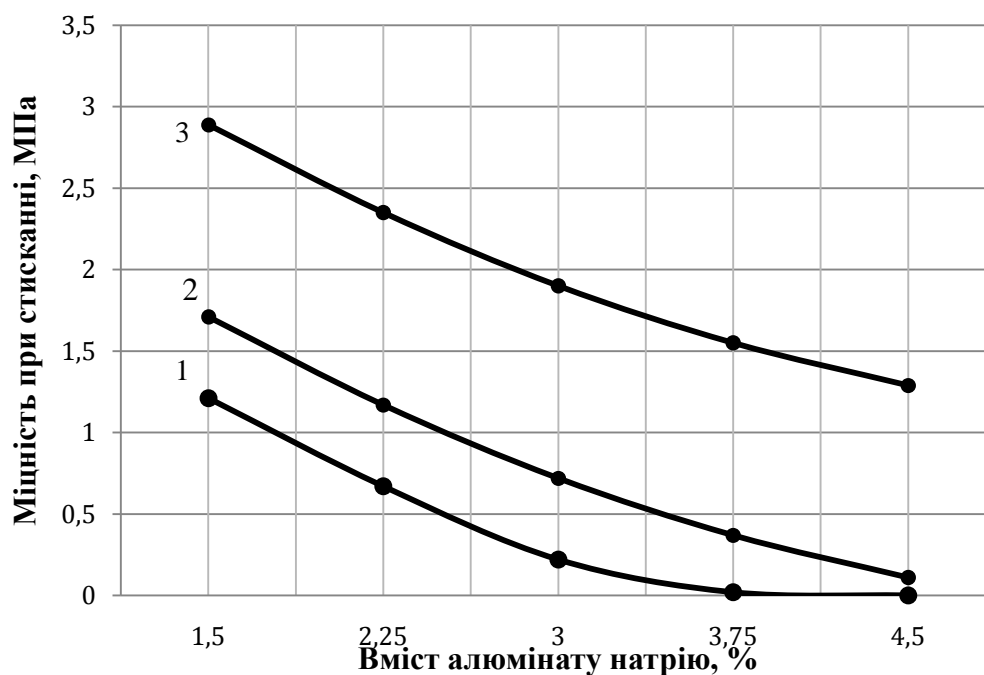
Рисунок 4.3 – Міцність зразків із 3% алюмінату натрію залежно від температури і вмісту ортофосфорної кислоти

Вплив алюмінату натрію на міцність зразків при різних температурах затвердження та різному вмісті ортофосфорної кислоти представлено на рис. 4.4, 4.5 і 4.6.



1 – 1,5% H_3PO_4 ; 2 – 3% H_3PO_4 ; 3 – 4,5% H_3PO_4

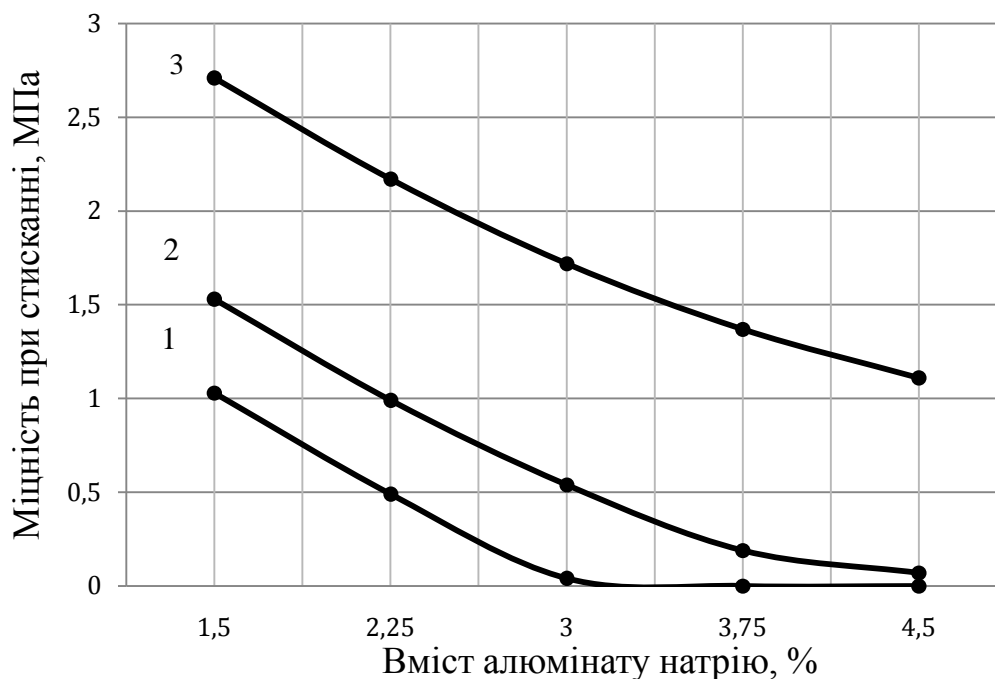
Рисунок 4.4 – Міцність зразків, висушених при 150 °C, залежно від вмісту алюмінату натрію і кислоти



1 – 1,5% H_3PO_4 ; 2 – 3% H_3PO_4 ; 3 – 4,5% H_3PO_4

Рисунок 4.5 – Міцність зразків, висушених при 200 °C, залежно від вмісту алюмінату натрію і кислоти

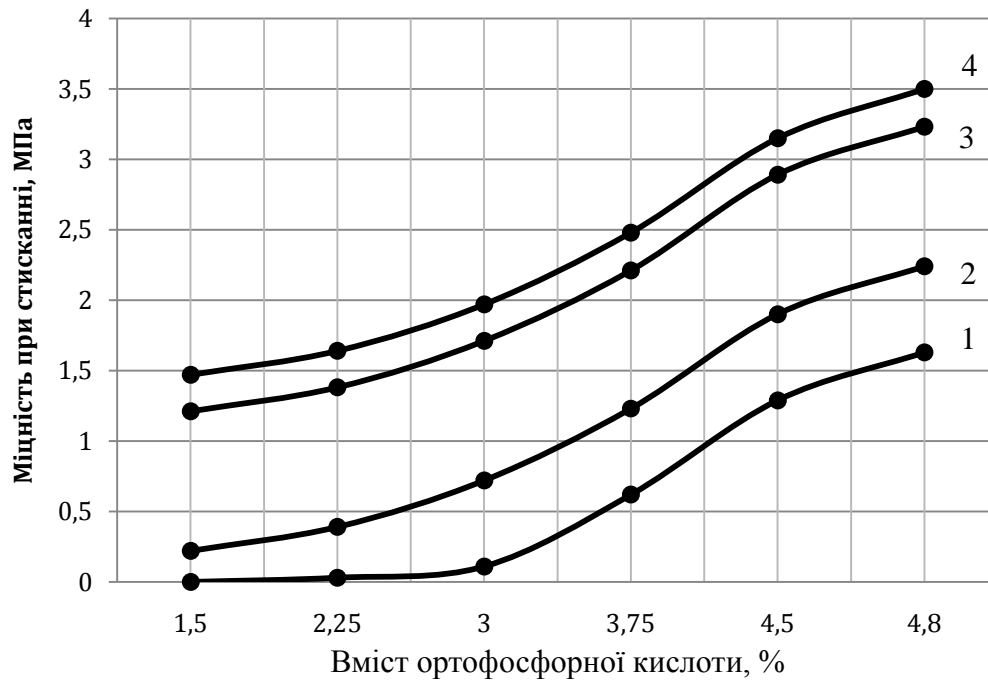
Ці графіки ще раз підтверджують, що зразки, зміцнені при температурах 150 (рис. 4.4) та 250 °С (рис. 4.6) мають менші показники міцності, ніж ті, сушку яких проведено при 200 °С (рис. 4.5). Крім того, алюмінат натрію в усій області експерименту знижує міцність і при кількості кислоти 1,5% вона у деяких випадках дорівнює нулю.



1 – 1,5% H₃PO₄; 2 – 3% H₃PO₄; 3 – 4,5% H₃PO₄

Рисунок 4.6 – Міцність зразків, висушених при 250 °С, залежно від вмісту алюмінату натрію і кислоти

Таким чином встановлено, що співвідношення компонентів (алюмінату натрію і кислоти) дуже суттєво впливає на властивості. Вплив температури є не таким значним, але очевидно, що найбільше зміцнюються зразки, витримані при 200 °С. Графіки на рис. 4.7 побудовано за умови зміцнення при цій температурі. Збільшення вмісту ортофосфорної кислоти сприяє значному підвищенню міцності у всьому полі експерименту, незалежно від кількості алюмінату натрію. У свою чергу, чим його менше, тим міцність суміші більша.



1 – 4,5% NaAlO₂; 2 – 3% NaAlO₂; 3 – 1,5% NaAlO₂; 4 – 1,2% NaAlO₂

Рисунок 4.7 – Вилив алюмінату натрію і ортофосфорної кислоти на міцність стрижневої суміші

У результаті встановлено, що найкращі властивості має суміш з мінімальною кількістю алюмінату натрію, максимальною кількістю кислоти, а стрижні із неї слід піддавати сушінню при 200 °С (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Склад і властивості суміші для виготовлення ливарних стрижнів

Вміст компонентів, мас. ч.				Режим зміцнення	Властивості	
NaAlO ₂ кристалічний	H ₃ PO ₄ (85%)	вода	пісок кварц.		міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
1,2...1,5	3,5...4,5	1,5...2,5	решта	200 °С	3,0...3,5	0,1...0,2

4.4 Висновки до розділу 4

1. Досліджено зв'язувальні властивості алюмінату натрію (NaAlO_2) як потенційного неорганічного матеріалу для виготовлення ливарних стрижнів.

2. Установлено, що зміцнення сумішей з розчином алюмінату натрію з каустичним модулем ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$), близьким до 1,0, при додаванні ефірних затверджувачів, використовуваних для рідкого скла, при нормальних умовах не відбувається.

3. Досліджено вплив способу приготування і введення алюмінату натрію у суміш і показано, що приготування його розчину в лабораторних умовах дає гірші результати у порівнянні із застосуванням готового розчину. Для досягнення міцності суміші при стисканні на рівні 0,3...0,5 МПа необхідним є теплове сушіння зразків при 200 °С.

4. Виявлено ефект зміцнення суміші із одночасним додаванням сухого алюмінату натрію і 85%-го розчину ортофосфорної кислоти. Після нагрівання до 200 °С зразки мають міцність при стисканні на рівні 2,5...3,0 МПа.

5. Згідно центрального композиційного плану експерименту, проведено серію дослідів щодо впливу кількості H_3PO_4 , сухого NaAlO_2 і температури зміцнення на фізико-механічні властивості зразків суміші. Показано, що оптимальним співвідношенням є 2...3 мас. ч. H_3PO_4 на 1 мас. ч. NaAlO_2 , і вже при 1,0...1,5 мас. ч. алюмінату натрію після витримки при 150...200 °С міцність досягає 3,0 МПа, а обсипаємість менша 0,2%.

6. Запропоновано склад стрижневої суміші теплового зміцнення із ортофосфорною кислотою та алюмінатом натрію. Визначено, що ці матеріали вступають між собою в хімічну взаємодію з утворенням в результаті нового для ливарного виробництва високоміцного неорганічного зв'язувального компонента.

5 ОРГАНІЗАЦІЙНО - ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

5.1 Науково-технічна актуальність теми дослідження

Сучасні досягнення в галузі хімії органічних та неорганічних полімерів дають широкі можливості для вибору нових зв'язувальних компонентів і затверджувачів для них. Але для застосування у ливарних технологіях ці матеріали повинні відповідати ряду специфічних жорстких вимог. У першу чергу, ця речовина має забезпечувати зміцнення суміші із вогнетривким наповнювачем (кварцовим піском, цирконом, хромітом, корундом тощо). Багато розроблених для будівельної промисловості ефективних зв'язувальних матеріалів цього не роблять і тому не можуть бути використані для форм.

Зв'язувальний компонент для ливарного виробництва має бути вогнетривким і хімічно інертним до розплаву. Більшість матеріалів активно взаємодіють із розплавами металів, утворюючи на поверхні виливків пригар, тому під час вибору складу сумішей для ливарних форм такі матеріали неприпустимі.

Важливим є і те, як поводить себе зв'язувальний матеріал після заливання форми. Під час затвердіння вилівка відбувається усадка металу. Зменшення лінійних розмірів вилівка має відбуватися без опору з боку ливарної форми. А після остаточного охолодження вилівка він має бути видалений із форми з мінімальними зусиллями, тобто форма повинна під час охолодження значною мірою втрачати міцність. На жаль, переважна кількість зв'язувальних матеріалів, які мають високу вогнетривкість, зберігають високу міцність на усіх етапах роботи ливарної форми, і в деяких випадках процес вибивання вилівка потребує значних енерговитрат.

Виготовлення сучасних форм і стрижнів в Україні і світі здійснюють з використанням органічних – смоляних – зв'язувальних компонентів. Сьогодні існує декілька різновидів цих матеріалів. Перші із них з'явилися на початку 50-х років XX ст., а активне запровадження до процесів формоутворення почалося

із початку 80-х років. З середини 90-х років вони майже витіснили усі інші матеріали, оскільки мають переваги у швидкості виготовлення форм і стрижнів та можливості автоматизації процесів. І іншого боку, вони не забезпечили значного підвищення якості литва. Також у багатьох країнах світу постало питання екології подібних технологій. Дослідження шкідливих викидів, які відбуваються на етапі приготування сумішей із синтетичними смолами, виготовлення і зміцнення форм, і особливо під час заливання металом, призвело до заборони у декількох країнах використання цих зв'язувальних матеріалів або компонентів для їх синтезу (в першу чергу фурфурол).

Актуальним в усьому світі постає питання пошуку нових зв'язувальних матеріалів, які відповідають вимогам ливарного виробництва, можуть бути отримані у значних кількостях та є екологічно безпечними.

Мета роботи: створення сучасних наукових основ класифікації зв'язувальних матеріалів у ливарному виробництві та розроблення стрижневої суміші з новим неорганічним зв'язувальним компонентом.

5.2 Розрахунок витрат на проведення дослідження

5.2.1 Витрати на оплату праці

Розрахунок витрат на оплату праці науково-дослідницького персоналу базується на визначенні трудомісткості окремих робіт по темі роботи та їхньої заробітної плати (враховуючи кількість виконавців, їхню кваліфікацію і завантаженість роботою на різних етапах магістерської дисертації) [41].

У випадку відсутності відповідних розрахункових методик трудомісткості різних етапів виконання магістерської дисертації встановлюється на базі експертних оцінок, які дають провідні фахівці. При цьому магістерської дисертації розглядається як сукупність макроетапів, аналіз кожної окремої операції не проводиться. Результати експертної оцінки трудомісткості етапів магістерської дисертації наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Трудомісткість етапів магістерської дисертації

Найменування робіт по темі дослідження	Трудомісткість, людино-днів			
	Доцент, кандидат технічних наук	Асистент викладача, без наукового ступеню	Інженер-дослідник (магістр)	Технік першої категорії
Уточнення та конкретизація завдань по темі дослідження	1	2	2	-
Аналіз науково-технічних публікацій з теми	2	4	12	5
Розробка методики проведення роботи	2	2	2	-
Підготовка компонентів сумішей	1	2	10	-
Приготування сумішей. Виготовлення зразків	-	2	24	-
Дослідження зразків	2	4	15	-
Оброблення та обговорення результатів	5	7	20	-
Всього	13	23	85	5

Під час виконання магістерської дисертації було задіяно чотири виконавці: доцент, кандидат технічних наук; асистент викладача, без наукового ступеню; інженер-дослідник (магістр) та технік 1 категорії. Місячні посадові оклади заробітної плати співробітників кафедри ливарного виробництва чорних та кольорових металів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» наведені в табл. 5.2.

Денна заробітна плата кожного з виконавців визначається як місячна заробітна плата, поділена на середню кількість днів у місяці, що при п'ятиденному робочому тижні становить 21,2 дні. Величина денної заробітної плати виконавців роботи наведена в табл. 5.2.

Величина заробітної плати виконавців (ФЗП) обчислюється як сума добутків трудомісткості і денної заробітної плати кожного з них:

$$\text{ФЗП} = 13 \cdot 523,90 + 23 \cdot 468,19 + 85 \cdot 0 + 5 \cdot 248,05 = 18819,32 \text{ грн}$$

Таблиця 5.2 – Розрахунок витрат на оплату праці

Посада виконавців теми	Планова трудомісткість, людино-днів	Заробітна плата, грн		
		посадовий місячний оклад	середньоденна зарплата	усього за виконавцями
Доцент, кандидат технічних наук	13	12052,00	523,90	6810,7
Асистент викладача, без наукового ступеню	23	9832,00	468,19	10768,37
Інженер дослідник (магістр)	85	0,00	0,00	0,00
Технік 1 категорії	5	5209,00	248,05	1240,25
Разом оплата праці науково дослідної роботи				18819,32

5.2.2 Єдиний соціальний внесок

Згідно з діючим законодавством України єдиний соціальний внесок складає 22,0% від заробітної платні. Разом оплата праці науково дослідної роботи беремо з табл. 5.2.

Підставивши значення одержуємо:

$$V_C = 0,22 \cdot 18819,32 = 4140,25 \text{ грн.}$$

5.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень

Для виготовлення експериментальних зразків були використані наступні матеріали: неорганічні солі металів $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_5P_3O_{10}$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $NaAlO_2$, ортофосфорна кислота, кварцовий пісок. Дані про вартість перелічених матеріалів наведені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Вартість основних матеріалів

Найменування	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна, грн	Сума, грн
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	кг	0,35	19,00	6,65
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	кг	0,40	47,00	18,80
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	кг	0,35	25,00	8,75
NaAlO_2	кг	0,45	40,00	18,00
Ортофосфорна кислота	л	2,00	38,00	76,00
Кварцовий пісок	кг	45,00	3,00	135,00
Всього				263,2

5.2.4 Витрати на спеціальне обладнання

У роботі використовували наступні прилади та обладнання: електронні ваги; муфельна піч МП-2; лабораторний копер моделі 030М; сито для просіювання наповнювача; установка моделі УС-700; стрижневе оснащення.

Дане обладнання було придбано раніше і використовується для виконання інших магістерської дисертації, тому витрати на придбання, утримання та експлуатацію обладнання відносяться до статті «накладні витрати».

5.2.5 Вартість послуг сторонніх організацій

У виконанні даної магістерської дисертації сторонні організації участі не брали.

5.2.6 Витрати на службові відрядження

Усі роботи, пов'язані з виконанням магістерської дисертації за даною темою, проведені на кафедрі ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського. Окремі службові відрядження не планувались.

5.2.7 Визначення інших прямих неврахованих витрат

Інші прямі невраховані витрати ($C_{\text{інш}}$) плануються у розмірі 10% від врахованих.

$$C_{\text{інш}} = 0,1 (\Phi\text{ЗП} + V_{\text{С}} + C_{\text{М}}), \quad (5.1)$$

де $\Phi\text{ЗП}$ – фонд заробітної плати;

$V_{\text{С}}$ – єдиний соціальний внесок;

$C_{\text{М}}$ – повна сума витрат на матеріали.

$$C_{\text{інш}} = 0,1 (18819,32 + 4140,25 + 263,2) = 2322,28 \text{ грн.}$$

5.2.8 Накладні витрати

До накладних витрат (НВ) відносяться витрати на заробітну плату адміністративно-управлінського, господарчого та допоміжного персоналу (разом з єдиним соціальним внеском), витрати на допоміжні виробництва, видатки на охорону праці, техніку безпеки та екологію, фінансування підготовки кадрів, воєнізованої охорони і деякі інші.

Норматив відрахувань на накладні витрати на кафедрі ливарного виробництва КПП імені Ігоря Сікорського встановлений в розмірі 16% планової суми прямих витрат по темі магістерської дисертації.

Розраховуємо величину накладних витрат наступним чином:

$$H_{\text{В}} = 0,16 \cdot (\Phi\text{ЗП} + V_{\text{С}} + C_{\text{М}} + C_{\text{інш}}), \quad (5.2)$$

де $\Phi\text{ЗП}$ – фонд заробітної плати;

$V_{\text{С}}$ – єдиний соціальний внесок;

$C_{\text{М}}$ – повна сума витрат на матеріали;

$C_{\text{інш}}$ – інші прямі невраховані витрати.

$$H_{\text{В}} = 0,16 (18819,32 + 4140,25 + 263,20 + 2322,28) = 4087,21 \text{ грн.}$$

5.2.9 Розроблення калькуляції кошторисної вартості теми

Планова кошторисна вартість магістерської дисертації визначається як сума витрат за окремими статтями вартості. Результати визначення вартості наведені у табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Калькуляція планової кошторисної вартості магістерської дисертації за темою

Найменування калькуляційних статей	Позначення	Сума	
		грн.	%
Загальна заробітна плата	ФЗП	18819,32	63,51
Єдиний соціальний внесок	В _с	4140,25	13,97
Матеріали, необхідні для виконання НДР	С _м	263,20	0,89
Спеціальне обладнання для наукових робіт	СОБ	-	-
Робота і послуги сторонніх організацій	ССТОР	-	-
Витрати на службові відрядження	СВІД	-	-
Інші прямі невраховані витрати	СІНШ	2322,28	7,84
Накладні витрати	Н _в	4087,21	13,79
Всього		29632,26	100

Згідно з табл. 5.4, загальна планова кошторисна вартість магістерської дисертації складає: $V_{\text{НДР}} = 29632,26$ грн.

5.3 Визначення очікуваних результатів магістерської дисертації та розрахунок показників економічної ефективності

Кінцевим результатом магістерської дисертації є досягнення наукового, науково-технічного, економічного, соціального, екологічного ефектів. Дана магістерської дисертації являє собою частину комплексної теми, у зв'язку з цим розрахунок прямої ефективності її результатів не виконується. У цьому випадку можна застосувати оцінку умовної ефективності по окремих її характеристиках:

- важливість розробки (K1);
- можливість використання результатів розробки (K2);

- теоретичне значення та рівень новизни (K3);
- складність розробки (K4).

Шкала для оцінки важливості розробки K1:

1. Ініціативна робота, яка не є, а ні частиною комплексної програми, а ні завданням директивних органів – 1;
2. Робота, яка виконується за договором про науково-технічні допомоги – 3;
3. Робота представляє собою частину відомчої програми – 5;
4. Робота представляє собою частину відомчої комплексної програми – 7;
5. Робота виконується як частина міжнародної комплексної програми – 8;

Приймаємо показник важливості розробки $K1 = 5$.

Шкала для оцінки можливості використання результатів розробки K2:

1. Результати розробок можуть бути використані в даному підрозділі – 1;
2. Результати розробки можуть бути використані в даній організації – 3;
3. Результати розробки можуть бути використані в багатьох організаціях – 5;
4. Результати розробки можуть бути використані в масштабах галузі – 8;
5. Результати розробки можуть бути використані в багатьох різноманітних галузях – 10;

Приймаємо показник $K2 = 8$.

Шкала для оцінки теоретичної значимості і рівня нововведення K3:

1. Аналіз узагальнення і класифікація відомої інформації, подібні результати були відомі в досліджуваній області – 2;
2. Одержання нової інформації, що доповнить подання про суттєвість досліджуваних процесів, не відомої в дослідницькій області – 3;
3. Одержання нової інформації, яка частково міняє уявлення про суттєвість дослідження процесів, не відомих раніше – 5;
4. Створення нових теорій, методик і т. п. – 6;
5. Одержання інформації, яка служить формуванню нових напрямків – 8;

Приймаємо показник $K3 = 3$.

Шкала для оцінки показників складності дослідження K4:

1. Робота виконується одним підрозділом, витрати менше 20 тис.грн. – 1;

2. Робота виконується одним підрозділом, витрати 20...100 тис.грн. – 3;
 3. Робота виконується одним підрозділом, витрати 100...200 тис.грн. – 5;
 4. Робота виконується з урахуванням багатьох підрозділів, витрати від 200 тис.грн. до 1 млн.грн. – 7;
 5. Робота виконується декількома організаціями, витрати понад 1млн.грн. – 9.
- Приймаємо показник $K4 = 3$.

Загальна оцінка (Б) визначається як добуток коефіцієнтів :

$$B = K1 \cdot K2 \cdot K3 \cdot K4, \quad (5.3)$$

де $K1$ – важливість розробки;

$K2$ – можливість використання результатів розробки;

$K3$ – теоретичне значення та рівень новизни;

$K4$ – складність розробки.

$$B = 1 \cdot 8 \cdot 3 \cdot 3 = 72.$$

Умовний річний економічний ефект науково-дослідної роботи визначається :

$$\epsilon_{\text{НДР}} = 500 \cdot B - E_{\text{Н}} \cdot V_{\text{НДР}}, \quad (5.4)$$

де 500 – умовна вартість одного балу;

$E_{\text{Н}}$ – нормативний коефіцієнт економічної ефективності ($E_{\text{Н}} = 0,15 \div 0,5$, для нашого розрахунку обираємо $E_{\text{Н}} = 0,20$);

$V_{\text{НДР}}$ – витрати на виконання магістерської дисертації (планова річна кошторисна вартість виконання магістерської дисертації, для нашого розрахунку $V_{\text{НДР}} = 29632,26$ грн.).

Таким чином, умовний економічний ефект відповідно (5.4) становить:

$$\epsilon_{\text{НДР}} = 500 \cdot 72 - 0,20 \cdot 29632,26 = 30073,55 \text{ грн.}$$

Економічна ефективність магістерської дисертації визначається коефіцієнтом ефективності E , який характеризує частку загального ефекту від розробки на умовну одиницю витрат:

$$E_{\text{ндр}} = \epsilon_{\text{ндр}} / V_{\text{ндр}}, \quad (5.5)$$

Підставивши значення у формулу (5.5) знайдемо коефіцієнт економічної ефективності:

$$E = 30073,55/29632,26 = 1,01.$$

Отже, судячи з розрахованого коефіцієнта, виконання даної магістерської дисертації є економічно обґрунтованим.

5.4 Висновки до економічного розділу

1. Розраховано планову кошторисну вартість магістерської дисертації.
2. Проведено економічний аналіз ефективності даної магістерської дисертації та виявлено, що дане дослідження є раціональним для проведення з економічної точки зору, так як включає використання недорогих матеріалів, які широко використовуються у ливарному виробництві.

6 РОЗРОБЛЕННЯ БІЗНЕС-ПРОЕКТУ

6.1 Короткий опис ідеї проекту

Для отримання виливків використовують ливарні форми. Їх виготовляють із пластичних вогнетривких мас, які називають формувальними і стрижневими сумішами. Після надання необхідної форми (контурів) ці суміші надалі зміцнюються (при нормальних умовах або при нагріванні). Це зміцнення забезпечує зв'язувальний компонент. Усі зв'язувальні компоненти для сумішей імпортують, вони мають високу ціну, більшість із них екологічно небезпечні.

У проекті розроблено новий неорганічний зв'язувальний компонент із матеріалів українського виробництва, синтезований за оригінальною технологією, для заміни дефіцитних і дорогих матеріалів. Може виготовлятися на хімічних заводах, може безпосередньо у ливарних цехах.

Результат - зниження вартості виготовлення виливків при забезпеченні їх високої якості і відсутність токсичних викидів в атмосферу.

6.2 Технологічний аудит ідеї проекту

У табл. 6.1 представлено технологію здійснення ідеї. При нагріванні стрижневої суміші відбувається взаємодія неорганічних солей металів з ортофосфорною кислотою, що призводить до утворення нових зв'язувальних компонентів і відповідно до зміцнення стрижнів.

Таблиця 6.1 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

Технології реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
При тепловому зміцненні	Технологія існує	Доступна

Аналіз потенційних техніко-економічних переваг наведено в табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту – виготовлення стрижневих сумішей із ортофосфорною кислотою та NaAlO_2

Техніко-економічні характеристики ідеї	(Потенційні) товари/концепції конкурентів				
	наш проект	конкурент 1 ХТС з газовим зміцненням	конкурент 2 ХТС з кислотним зміцненням	конкурент 3 суміші з рідким склом	піщано-смоляні суміші
Економічні показники					
Собівартість стрижневих сумішей	дешевший	дорожчий	дорожчий	дорожчий	дорожчий
	S	W	W	W	W
Вартість обслуговування обладнання для виготовлення стрижнів	низька	висока	висока	низька	низька
	S	W	W	S	S
Затрати електропостачання	середні	низькі	низькі	низькі	середні
	N	S	S	S	N
Екологічність	висока	низька	низька	середня	низька
	S	W	W	S	W

* W (слабка сторона), N (нейтральна сторона), S (сильна сторона)

6.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

6.3.1 Сегмент споживачів

Ринок споживачів – нішевий (вузький профіль – ливарні цехи, які використовують піщані стрижні для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів).

Сподіваються менше працювати, менше платити і витратити менше часу, при цьому більше і скоріше заробляти. Запропонований проект може задовольняти ці побажання.

Споживачів об'єднує **ливарне виробництво**.

Споживачі звикли купувати готові технології (не завжди розібравшись у них) або готові зв'язувальні компоненти для сумішей.

6.3.2 Канали збуту

Використовуються прямі канали збуту. Безпосередній контакт з потенційними покупцями через візити на підприємства та презентації товару. Контакт через тематичні та галузеві виставки та конференції. Збут через інтернет-ресурси (інтернет-магазин).

6.3.3 Взаємодія із споживачами

З конкретним споживачами – особисті контакти, або телефон, електронна пошта.

Із потенційними споживачами – виставки, конференції, спеціалізовані засоби масової інформації, сайт кафедри.

6.3.4 Дохід (монетизація)

Отримання доходу з продажу готового зв'язувального компонента, отриманого за оригінальною технологією в нашій лабораторії.

6.3.5 Ключові види діяльності

1. Процес синтезу зв'язувального компонента і представлення його у готовому до застосування вигляді.
2. Виробництво самого товару, продаж, консультування під час першого використання.
3. Наукова діяльність.

6.3.6 Ключові ресурси

1. Матеріальні ресурси:
 - хімічна речовина 1;

- хімічна речовина 2;
- обладнання (нагрівальні печі, установки для помолу і просіювання);
- електроенергія;
- посуд, пакувальні матеріали.

2. Інтелектуальні ресурси: патент на винахід.

3. Людські ресурси – є.

4. Фінансові: відсутні і тому потрібні.

6.3.7 Ключові партнери

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” – надає виробничу базу. Постачальники матеріалів - ООО "Энергостройинвест" (м. Київ) або ООО "Альхим" (м. Вишневе).

6.3.8 Витрати

- придбання матеріалів;
- доставка матеріалів;
- електроенергія;
- оброблення і пакування готового продукту;
- заробітна плата.

6.4 Споживчі властивості товару

Використання даної технології вирішить наступні проблеми:

- простота використання;
- востребованість (подібних неорганічних речовин немає);
- забезпечує належну якість литва із залізобетонних сплавів;
- діапазон застосування (дрібні стрижні, які зміцнюються при нагріванні);
- надійність (необмежений період зберігання);

- екологічність.

Базові властивості:

- забезпечує зміцнення стрижнів при нагріванні;
- забезпечує високі фізико-механічні властивості сумішей.

Основні властивості:

- дозволяє отримувати високу якість поверхонь чавунних і сталевих виливків;

- працює з будь-яким (навіть неякісним) наповнювачем;
- невелика витрата;
- необмежений термін зберігання.

Додаткові властивості:

- легке вибивання стрижнів (водорозчинні);
- можливість додавання звороту стрижнів до піщано-бентонітових сумішей без зниження показників якості;
- немає необхідності фарбування стрижнів.

Епіцентр продукту: ортофосфорна кислота (без неї це буде неорганічний зв'язувальний компонент іншої природи).

Дослідження ринку: порівняльний аналіз сильних та слабких сторін наведено в табл. 6.3.

Таблиця 6.3 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін

Індекс	Фактор конкурентоспроможності	Рейтинг позитивних та негативних сторін проекту						
		-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1	Ринок – сегмент обмежений		+					
2	Продукт – потрібний постійно							+
3	Ціна – нижче середньої серед аналогів						+	
4	Час прийняття рішення – довго	+						
5	Простота підтримки – потрібна тільки на початку						+	

6.5 Дослідження конкурентного оточення

Конкурентне оточення наведено в табл. 6.4

Таблиця 6.4 – Основні постачальники формувальних матеріалів

Назва організації	Місто	Матеріали
«Промтехпостач»	Суми	Зв'язувальні системи: – фуранові з кислотним зміцненням; – фенольно-ефірні (Alpha-set); – фенольно-уретанові (Per-set); – фенольно-кислотні; – рідке скло та складні ефіри; – фенольно-уретанові (Cold-box-amin); – фенольно-ефірні (Beta-set); – резол-CO ₂ ; – епокси-SO ₂ ; – Hot-box; – http://www.pts.sumy.ua/produkcija/materiali-dlya-sterjney-i-form/termootverjdaemie-sistemi/SHELL-CRONING .
КНПП «Формувальні матеріали України»	Краматорськ	Зв'язувальні системи: – термостійкі полівінілбутирально-смоляні
ТОВ «Укрфаворит»	Мелітополь Запорізької обл.	Зв'язувальні компоненти: – фуранові; – фенол-формальдегідні; – поліуретанові.
ТОВ «Альфа»	Харків	Синтетичні смоли та полімери, хімікати для оброблення поверхонь металів
ПАТ «Луганський ливарно-механічний завод»	Луганськ	Зв'язувальні компоненти для стрижнів
ТОВ «Полімер-Лак»	с. Киселівка Білозерського р-ну	Зв'язувальні компоненти для стрижнів
ТОВ «УБМ»	Запоріжжя	Зв'язувальні компоненти для стрижнів

6.6 Маркетингова стратегія просування

Маркетингова стратегія просування проекту складається з:

- участі у галузевих виставках та конференціях;
- проведення презентацій для потенційних покупців;

- просування проекту в мережі Internet;
- публікації не в наукових, а у виробничих журналах;
- пробні (одноразові) впровадження.

6.7 Елементи фінансового плану

1. Опис бізнес-проекту

Проект полягає у виробництві та продажу неорганічного зв'язувального компонента для ливарних стрижнів, який вигідно відрізняється від тих, які застосовують зараз. Перевага не у меншій вартості (хоча і цим теж характеризується проект), а у досягненні більш високих показників готової продукції (литих деталей), можливостях розширення номенклатури виробів, отримання високої якості литва із нових сплавів. Запропонований товар може бути вироблено не тільки на хімічних підприємствах, а й у відносно малопотужних лабораторіях, наприклад НТУУ “КПІ”.

Актуальність проекту – низька вартість, екологічність, підвищення фізико-механічних властивостей та вибиваємості порівняно з конкурентами.

2. Опис товару/послуги/технології

Неорганічний зв'язувальний компонент для стрижневої суміші – сухий порошок світло-сірого кольору з розмірами часток менше 0,2 мм, нетоксичний, малорозчинний у воді. Призначений для виготовлення ливарних стрижнів, які зміцнюються при нагріванні до 150 градусів.

3. Фінансовий план

Для початку планується приготування 1 тонни зв'язувального компонента на місяць. Приблизні витрати наступні:

– речовина 1 - 800 кг	32000
– речовина 2 - 200 кг	16000
– електроенергія	3300
– упаковка - 200 шт	1000
– заробітна плата 4-х керівників	40000

- заробітна плата 2-х працівників 16000
- відрахування від зар. плати 12320

Загалом – 120 620 грн на місяць.

4. Резюме

Команда проекту – 4 особи з науковими ступенями.

Стан проекту – початковий (вирішено наукові питання, вирішено практичні питання отримання матеріалу, проведено випробування в лабораторних умовах).

Здобутки – поставлені наукові і практичні задачі вирішено, матеріал може бути запропоновано до широкого виходу на ринок. Залишилось захистити патентом.

5. Маркетингова стратегія

План пошуку клієнтів:

– аналіз підприємств, на яких:

- а) виробляють стрижні для виливків із залізовуглецевих сплавів;
- б) існує обладнання для зміцнення стрижнів при нагріванні.

– контакт з керівниками або технологами, ознайомлення з нашою розробкою;

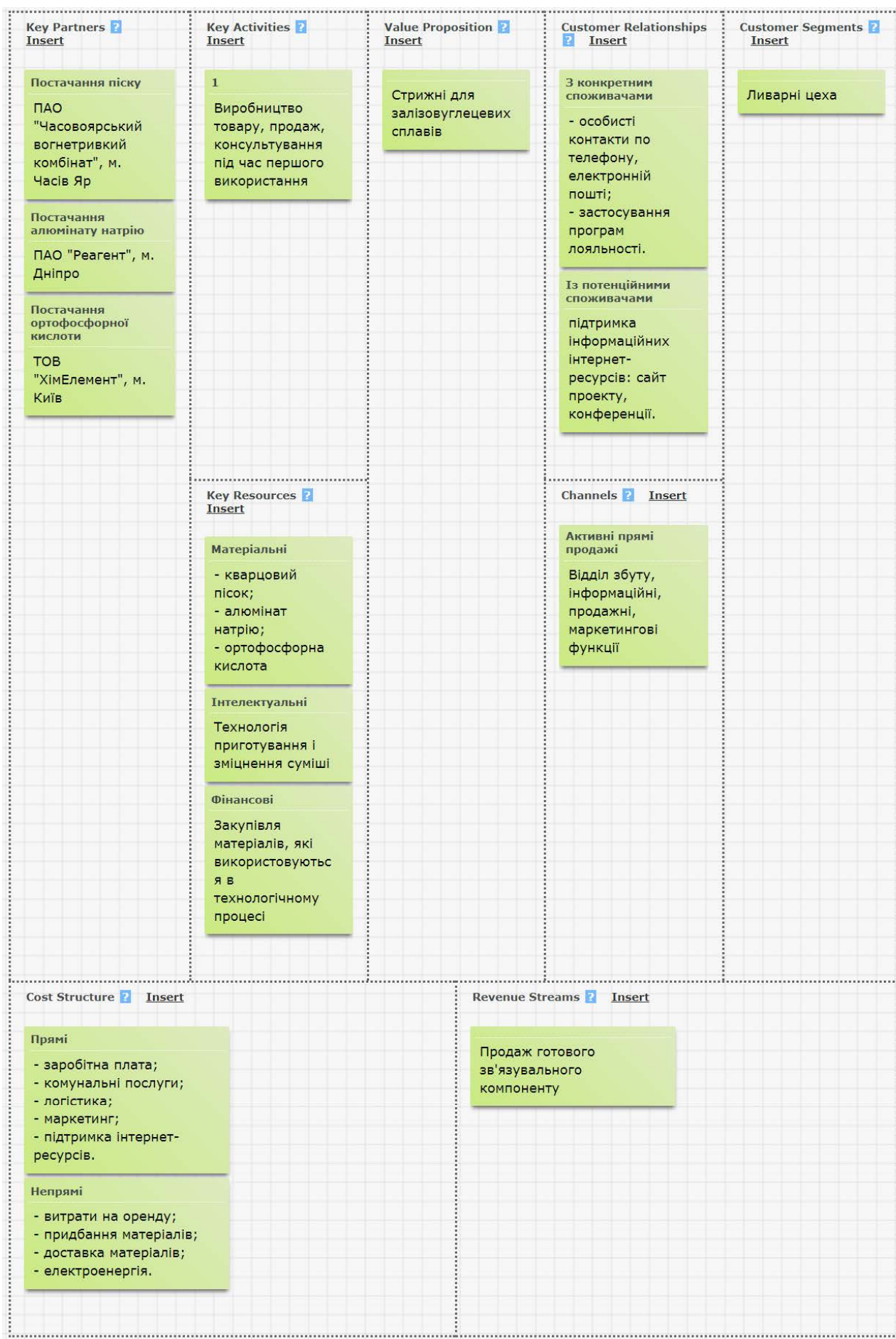
– промислове випробування розробки в умовах заводу. Після цього:

- а) гроші є – заключаємо контракт на постачання продукту;
- б) грошей немає – складаємо акт про виробниче випробування.

Аналогічно з іншим заводом.

Готовий продукт можна продавати ливарним цехам замість дорогих і неекологічних речовин, які вони використовують нині. Також можлива консультативна допомога при виробничому застосуванні, але усе досить просто.

Подальша популяризація проекту за всіма напрямками. Залучення до співпраці маркетингових фірм. Міжнародна маркетингова діяльність.



6.8 Висновки до розділу 6

1. У роботі досліджено можливість ринкової комерціалізації проекту.
2. Розроблений зв'язувальний компонент є перспективним для впровадження у виробництво оскільки він дешевший та екологічний на відміну від зв'язувальних компонентів, які представлені на ринку.
3. Визначено загальні напрями використання та проаналізовано ринкові можливості щодо реалізації бізнес-проекту.

ВИСНОВКИ

1. На основі теоретичного досвіду і результатів власних експериментальних досліджень значною мірою уточнено і розширено класифікацію ливарних зв'язувальних матеріалів, запропоновану свого часу А.М. Ляссом. Із наукових основ усунено сумнівну залежність характеру твердіння зв'язувальних компонентів від їх питомої міцності, видалено поняття «проміжний характер твердіння», а також внесено нові зв'язувальні компоненти, розроблені за останні декілька років на кафедрі ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського.

2. Розроблено наукові основи класифікації формувальних і стрижневих сумішей за фізико-хімічним механізмом їх зміцнення. Показано, що існує 7 різновидів процесів, які відбуваються із зв'язувальними компонентами сумішей під час твердіння, а також визначено особливості регулювання цих процесів. Установлено, що розроблені кафедрою суміші, які зміцнюються внаслідок взаємодії ортофосфорної кислоти з вогнетривкими наповнювачами або неорганічними солями металів, відносяться до особливого класу композицій, твердіння яких зумовлено утворенням нових хімічних продуктів, які принципово відрізняються від раніше відомих металофосфатів.

3. Досліджено вплив 30 різних органічних і неорганічних речовин на процеси твердіння сумішей із зв'язувальними компонентами на основі ортофосфорної кислоти. Установлено, що суміші, які містять у своєму складі H_3PO_4 у вільному стані, неможливо перевести у стан холодного твердіння додаванням жодного із перевірених реактивів. Вони зміцнюються в результаті взаємодії ортофосфорної кислоти із такими матеріалами як пилоподібний кварц, дистен-силіманіт, KCl , Na_2CO_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а це може відбутися лише при нагріванні у межах $150 \dots 300^\circ\text{C}$.

4. Установлено, що суміші із зв'язувальними композиціями, отриманими попереднім змішуванням і нагріванням ортофосфорної кислоти із триполіфосфатом натрію, сульфатами марганцю або алюмінію, зміцнюються не

через хімічну реакцію, а внаслідок видалення вологи, що може відбуватися і при нормальних умовах, але дуже повільно. Під впливом досліджених органічних і неорганічних речовин прискорення цього процесу не відбувається, зразки досягають мінімальних технологічно допустимих значень міцності після витримки понад 3 діб, отже суміші даного класу також не можуть розглядатися як холоднотвердні, а для їх зміцнення обов'язковим є нагрівання у межах 150...200 °С.

5. Теоретично досліджено і експериментально перевірено можливість застосування алюмінату натрію як ЗК для стрижневих сумішей. Показано, що він не забезпечує холодного зміцнення: найкращий результат отримано із сумішшю з 5% алюмінату і затверджувачем (розчином лимонної кислоти) на рівні 0,5 МПа при стисканні). Приблизно аналогічні значення міцності забезпечує цей ЗК після нагрівання до 200 °С. Отже, алюмінат натрію являється матеріалом з низькою питомою міцністю і тому рекомендувати його як індивідуальний ЗК для стрижневих сумішей неможливо.

6. Установлено ефект зміцнення суміші в інтервалі температур 150...250 °С, яка містить разом алюмінат натрію і ортофосфорну кислоту. Для її приготування використано кристалічний алюмінат натрію NaAlO_2 у кількості 1,2...1,5%, та 85%-й розчин ортофосфорної кислоти (3,5...4,5%). Міцність стрижневої суміші при стисканні не нижче 3,0 МПа при обсіпаємості менше 0,2%. Ця суміш зміцнюється внаслідок хімічної взаємодії кислоти з алюмінатом натрію, в результаті чого утворюється новий неорганічний високоміцний ЗК з оборотним характером твердіння.

7. З використанням методу центрального композиційного планування експериментів досліджено вплив компонентів та температури зміцнення сумішей з ортофосфорною кислотою та алюмінатом натрію на її фізико-механічні властивості. Розроблено та рекомендовано склад суміші для виготовлення ливарних стрижнів. Показано, що вона має екологічні та економічні переваги над піщано-смоляними сумішами, що представлено у вигляді стартап-проекту.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Болдин А.Н., Давыдов Н.И., Жуковский С.С., Кирюхина Т.Н., Кузьмин Н.Н., Тепляков С.Д., Яковлев А.И. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия. – М.: Машиностроение, 2006. – 507 с.
2. Дорошенко С.П, Авдокушин В.П., Русин К., Мацашек И. Формовочные материалы и смеси. – К.: Выща школа, 1990; Прага: СНТЛ – Издательство технической литературы, 1990. – 415 с.
3. Лысенко Т.В. Малахов В.П., Становский А.Л. Управление процессами в литейной форме. – Одесса: ВМВ, 2009. – 475 с.
4. http://liteika-no-one.blogspot.com/2013/10/blog-post_9680.html
5. Габерис С., Антонович В. Влияние добавок на свойства жидкостекольных композиций // Литейное производство, 2002. - №8. – С.22...24.
6. Пономаренко О.І., Євтушенко Н.С. та ін. Дослідження фізико-хімічних властивостей холоднотвердних сумішей на рідкому склі з використанням рідких затверджувачів / Литьє-2010. – Запорожье, 2010. – С.236...237
7. Тищенко А. Связующие для холоднотвердеющих смесей / А. Тищенко, И. Юрков // Литьё Украины. – 2009. – № 6. – С. 33...37.
8. Григорьев А.В. Материалы для изготовления опочных и безопочных разовых литейных форм и стержней по ХТС-процессу // Литьё Украины, 2008. - № 3. – С. 22...31.
9. Власов А.Т., Поляков С.С. Связующие для изготовления песчано-смоляных форм и стержней по ХТС-процессу // Литьё Украины, 2007. - № 11. – С. 10...25.
10. Тищенко А., Юрков И. Связующие для холоднотвердеющих смесей // Литьё Украины, 2009. - № 6. – С. 33...37.
11. Кузнецов П.Б. Связующие для фуран-процесса (кислотное отверждение) // Литьё Украины, 2009. - № 7. – С. 28...34.

12. Кузнецов П.Б. Связующие для Coldbox процесса // Литьё Украины, 2009. - № 3. – С. 25...30.
13. Власов А.А., Болдин А.Н. Сравнение Фенокс-СО₂-процесса с основными процессами изготовления стержней и форм в машиностроении // Литьё Украины, 2009. - № 10. – С. 15...20.
14. Дорошенко С.П. Формувальні суміші: Навчальний посібник. – К.: ІЗМН, 1997. – 140 с.
15. Лясс А.М. Быстротвердеющие формовочные смеси. – М.: Машиностроение, 1965. – 332 с.
16. Дорошенко С.П., Ващенко К.И. Наливная формовка. – К.: Вища школа, 1980. – 176 с.
17. Псимоно А.К., Сипо М.М., Едер Г. Новая малотоксичная связующая система для холодного отверждения стержней PUR-COLD-BOX фирмы FURTENBACH GmbH с высокой устойчивостью к водоразбавимым противопопригарным покрытиям // Литейщик России. – 2006. – №10. – С. 7...13.
18. Жуковский С.С., Юнович Ю.М. Состояние и перспективы применения холоднотвердеющих смесей с фосфатными связующими / Тр. Междунар. конф. «Состояние и перспективы получения отливок на основе ресурсосберегающих формовочных смесей». – Липецк, 1983. – С. 3...6.
19. Илларионов И.Е. Разработка интенсивных технологий и оптимизация составов активированных песчано-глинистых и фосфатных смесей: Дис. д-ра техн. наук: 05.16.04. – Чебоксары, 1988. – 503 с.
20. Гамов Е.С. Основы теории и практики получения и применения феррифосфатных ХТС / Тр. Междунар. конф. «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – Липецк, 1987. – С. 12...16.
21. Ханин А.В. Железوماгнийфосфатные связующие / Тр. Междунар. конф. «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – Липецк, 1987. – С. 71...72.

22. Чулкова А.Д., Иванов В.Н. Использование фосфатных связующих в литье по выплавляемым моделям / Тр. Междунар. конф. «Состояние и перспективы получения отливок на основе ресурсосберегающих формовочных смесей». – Липецк, 1983. – С. 31...33.

23. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. – СПб: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.

24. Ткаченко С.С., Колодий Г.А., Николаева В.А. Холоднотвердеющие смеси и противопопригарные покрытия с фосфатным связующим // Литейное производство, 1998. – №6. – С. 20.

25. Красный Б.Л., Клементьева В.С., Хинская Г.И. Опыт применения алюмохромфосфатных связующих в литейном производстве / Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок. – Липецк, 1987. – С. 86...88.

26. Болдырев Е.В., Виноградов И.А., Колунтаев В.С., Котов Ю.В., Гнидина Н.М. Опыт работы липецкого им. 60-летия СССР литейного завода «Центролит» с ФХТС / Состояние и перспективы получения отливок на основе ресурсосберегающих формовочных смесей. – Липецк, 1983. – С. 70...73.

27. Илларионов И.Е., Багрова Н.В., Королев Г.П. Металлофосфатные смеси с повышенной термостойкостью / Тр. Междунар. конф. «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – Липецк, 1987. – С. 58...59.

28. Макаревич А.П., Сиротюк И.Н., Макаревич И.А. Особенности твердения феррифосфатных самотвердеющих смесей / Тр. Междунар. конф. «Применение малоотходной технологии изготовления отливок из черных и цветных металлов для энергонасыщенных тракторов». – Чебоксары, 1984. – С.53...54.

29. Авторское свидетельство СССР SU №1660830, МПК В22 С1/02, 1/16 «Смесь для изготовления литейных форм и стержней», опубл. 07.07.1991 г. – Бюл. №25.

30. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1966. – С.3...16.
31. Копейкин В.А., Клементьева В.С., Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. – М.: Металлургия, 1986. – 102 с.
32. Болдырев Е.В. Самоотвердеющие смеси на основе окислов железа с использованием модификаторов / Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна. – Липецк, 1989. – С. 17...19.
33. Войтович З.Н., Куракевич Б.В., Булойчик Т.Е., Колесник О.К., Пасюк Г.И. К вопросу использования малотоксичных связующих материалов в технологии изготовления стержней по ХТС-процессу / Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна. – Липецк, 1989. – С. 21...25.
34. Бакиров Р.Б., Сульменев В.С., Туревский Б.М., Жолнеров В.П., Гандыль Г.Л. Состояние и пути совершенствования технологии изготовления литейных форм и стержней из полифосфатных холоднотвердеющих смесей / Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна. – Липецк, 1989. – С.149...151.
35. Бутт Ю.М., Каушанский В.Е. Неорганические материалы, 1973. – 263 с.
36. Кинжери Дж. Введение в керамику. Пер с англ. – 2-е изд. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1967. – 499 с.
37. Фокин В.И., Багрова Н.В., Королев Г.П., Багров Д.Ф. Влияние клеящей способности металлофосфатных связующих на прочность смесей // Литейное производство, 1998. – №9. – С. 17...18.
38. Голынка-Вольфсон С.Л., Судакас Л.Г. Химические основы технологии и применения фосфатных связок. – Л.: Химия, Ленингр. отд., 1968. – 191 с.
39. Урих В.А. Автореферат кандидатской диссертации. – Алма-Ата, 1971.
40. Уайгант Дж. Д. – В кн.: Процессы керамического производства. Пер. с англ. – М.: Изд. инлит, 1960. – С. 210...232.

41. Комарова Т.И., Корнеева Т.Ф., Борисова Л.М. и др. Получение связки на основе 5/6 оксихлорида алюминия. – В сб.: Нестроительные вяжущие вещества. – Л.: ЛТИ, 1975. – С.10...12.

42. Сычев М.М. Закономерности проявления вяжущих свойств. – М.: ВНИИ ЭСМ, 1974. – 123 с.

43. Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна: получение железоокисных порошков для полифосфатных ХТС из промышленных отходов: тез. докл. науч.-практ. конф. / В.К. Ханин, В.Г. Пыльнев, А.С. Букреев, В.В. Григорьев. – Липецк, 1989. – С. 36...39.

44. Федоров Н.Ф. – В кн.: Тезисы докладов третьего всесоюзного совещания по высокотемпературной химии силикатов и окислов. – М.: Наука, 1968. – С. 29...30.

45. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1971. – 132 с.

46. Чернинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. – М.: Химия, 1967. – 224 с.

47. Копейкин В.А. Материалы на основе металлофосфатов. – М.: Химия, 1978. – 246 с.

48. Журавлев В.Ф. Химия вяжущих веществ. – Л.: Госхимиздат, 1951. – 268 с.

49. Теоретичні основи формоутворення: метод. вказівки до викон. лаборатор. робіт для студ. напряму підготов. 6.050402 «Ливарне виробництво» / Уклад.: Р.В. Лютий, І.М. Гурія, М.М. Ямшинський, Л.М. Сиропоршнев та ін. – К.: НТУУ «КПІ», 2011. – 68 с.

ДОДАТКИ